

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Analítica



TESIS DOCTORAL

**Síntesis de derivados del fluoreno : nuevas aplicaciones
analíticas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Rafael Cortés Elvira

Madrid, 2015

11
1086
009

Rafael Cortés Elvira



* 5 3 0 9 8 6 9 7 1 4 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

1-52-443959-5

**SINTESIS DE DERIVADOS DEL FLUORENO.
NUEVAS APLICACIONES ANALITICAS**

Departamento de Química Analítica
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1986



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº

9/86

© Rafael Cortés Elvira
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 28015 Madrid
Madrid, 1986
Xerox 9400 X 721
Depósito Legal: M-27046-1985

U N I V E R S I D A D C O M P L U T E N S E

D E M A D R I D

F A C U L T A D D E C I E N C I A S Q U I M I C A S

S I N T E S I S D E D E R I V A D O S D E L F L U O R E N O .
N U E V A S A P L I C A C I O N E S A N A L I T I C A S .

M E M O R I A Q U E P A R A A S P I R A R A L
T I T U L O D E D O C T O R E N C I E N C I A S
Q U I M I C A S . P R E S E N T A

R A F A E L C O R T E S E L V I R A

D i r e c t o r c a t e d r é t i c o : D r . L . G A R C I A E S C O L A R

M A D R I D 1 9 8 2

A Pilar y Marta.

El trabajo que se recoge en la presente memoria ha sido integralmente realizado en la Cátedra de Química General y Orgánica (Grupo de Cátedra XV) de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Madrid.

Ha sido dirigida por el Dr. D. Luis Garcia Escolar, Catedrático (Supernumerario) de Química Analítica de la Facultad de -- Ciencias Químicas de la Universidad de Valladolid y despues Cate-- drático del Grupo XV (Química General y Orgánica) de la Escuela -- Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Madrid: al cual -- muestro mi más sincero agradecimiento por sus directrices, conse-- jos, redacción del manuscrito y constantes desvelos en la consecución de esta Tesis, sin quién no hubiera sido posible. Así mismo, -- significo que no se hubiese llevado a término sin los equipos de -- instrumentación existentes en la mencionada Cátedra, que con gran -- esfuerzo y sacrificio reunió, tras veinte años de labor docente e -- investigadora, el profesor Garcia Escolar.

Agradezco al Ministerio de Universidades e Investigación la concesión de una beca de formación del personal investigador, -- que desde el punto de vista económico ha supuesto para mí una im-- portante ayuda.

A mis compañeros de Cátedra Doctores Alvarez y Molero y al profesor Pastor que de una manera importante contribuyeron a la realización de este trabajo experimental.

Mi reconocimiento al profesor, Catedrático de Química Ana-- lítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Com-- plutense de Madrid, Dr. D. Rafael Gallego Andreu, que aceptó la po-- nencia de esta Tesis Doctoral.

-INDICE-

	<u>pag.</u>
1 INTRODUCCION	1
1.1 Complejos	2
1.2 Quelatos	4
1.3 Quelación	4
1.4 Estabilidad de los quelatos. Efecto quelato	5
1.5 Importancia de los compuestos quelatos	8
1.6 Los quelatos en química analítica	9
1.7 Quelación y color	10
1.8 Valoración cuantitativa por formación de quelatos	11
1.9 Instrumentación	12
1.10 Absorción de luz y concentración	13
1.11 Acción disolvente	15
1.12 Ventajas e inconvenientes de los métodos espectrofotométricos de análisis cuantitativo de iones metálicos por formación de quelatos.....	17
1.12.1 Ventajas	17
1.12.2 Inconvenientes	18
1.13 Proyecto de instrumentación	19
1.13.1 Espectrofotómetro	19
1.13.2 Requisitos operatorios.....	20
2 JUSTIFICACION	22
3 ESTUDIO TEORICO DE LA SINTESIS DE LA PHF	27
3.1 Proyecto de síntesis	28
3.2 Antecedentes bibliográficos	30
3.3 Consideraciones sobre las etapas del proyecto de síntesis de la PHF	36
3.3.1 La 4'-metilchalcona. Su síntesis	36
3.3.2 El 2-etoxicarbonil-3-fenil-5-(4-metilfenil)-ciclohexen-4-ona. Su síntesis.....	37
3.3.3. El éster cétlico del ácido 4-(4-metilfenil)-6-fenil-2-hidroxi-benzoico. Su síntesis.....	39
3.3.4 Ácido 2-hidroxi-4-(4-metilfenil)-6-fenil-benzoico. Su síntesis	39
3.3.5 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona. Su síntesis..	40

	<u>pag</u>
3.3.6 Resumen	40
4 ESTUDIO DE LOS DISOLVENTES NO ACUOSOS	42
4.1 Solubilidad del compuesto PHF	43
4.2 Rasgos generales de los disolventes no acuosos ..	44
4.2.1 Disolventes no acuosos y química analítica....	45
4.2.2 Clasificación de los disolventes no acuosos ..	45
4.2.3 Reacciones químicas y disolventes no acuosos..	47
5 ESTUDIO DE LOS DISOLVENTES DMF Y DMSO.....	51
5.1 Propiedades físicas del DMSO y DMF	54
5.1.1 Propiedades generales	54
5.1.2 Higroscopicidad	56
5.1.3 Volatilidad	57
5.1.4 Densidad	58
5.1.5 Momentos dipolares y constantes dieléctricas .	59
5.1.6 Espectros de U.V.-Visible	60
5.2 Propiedades químicas del DMSO y DMF	62
5.2.1 Estabilidad térmica	62
5.2.2 Propiedades re-dox	62
5.2.3 Estructura de los disolventes DMSO y DMF	64
5.2.4 Propiedades ácido-base.....	65
5.2.5 Propiedades solvatantes	69
5.2.6 Otros aspectos de los disolventes DMSO y DMF..	73
5.2.7 Formación de complejos en disolventes apróti- cos	76
5.2.8 Purificación de disolventes	78
5.2.8.1 Exposición de métodos para la purificación- de la DMF	78
5.2.8.2 Exposición de métodos para la purificación- del DMSO	79
5.2.8.3 Determinación del contenido en H ₂ O en DMF y DMSO	80
5.2.9 Toxicidad de los disolventes	82
6 EXPERIMENTAL	83
6.1 Síntesis de la PHF	85
6.1.1 Material, aparatos y productos químicos utili- zados	86

	<u>pag</u>
6.1.1.1 Aparatos para análisis instrumental	86
6.1.1.2 Material	86
6.1.1.3 Productos químicos	87
6.1.2 Síntesis de la 4'-metilchalcona.....	88
6.1.2.1 Experimental	89
6.1.2.2 Determinación de la estructura	91
6.1.2.2.1 Espectro I.R.	91
6.1.2.2.2 Espectro de RMN	92
6.1.2.2.3 Espectro de masas	94
6.1.3 Síntesis del 2-(etoxicarbonil)-3-fenil-5-(4-me- tilfenil)-5-ciclohexenona	96
6.1.3.1 Experimental	97
6.1.3.1.1 Catalizador etóxido sódico en medio eta- nólico.....	97
6.1.3.1.2 Catalizador hidróxido sódico en medio hi- droalcoholico.....	98
6.1.3.2 Determinación de la estructura	99
6.1.3.2.1 Espectro de I.R.	99
6.1.3.2.2 Espectro de RMN	101
6.1.3.2.3 Espectro de masas	102
6.1.4 Síntesis del 4-(4-metilfenil)-6-fenil-salicila- to de etilo	106
6.1.4.1 Experimental	107
6.1.4.2 Determinación de la estructura	108
6.1.4.2.1 Espectro de I.R.	108
6.1.4.2.2 Espectro de RMN	110
6.1.4.2.3 Espectro de masas	112
6.1.5 Síntesis del ácido 4-(4-metilfenil)-6-fenil-sa- licílico	116
6.1.5.1 Experimental	117
6.1.5.2 Determinación de la estructura	118
6.1.5.2.1 Espectro de I.R.	118
6.1.5.2.2 Espectro de RMN	120
6.1.5.2.3 Espectro de masas	121

IV

	<u>pag</u>
6.1.6 Síntesis de la PHF	124
6.1.6.1 Experimental	125
6.1.6.2 Determinación de la estructura	127
6.1.6.2.1. Espectro de I.R.	127
6.1.6.2.2. Espectro de RMN	129
6.1.6.2.3. Espectro de masas	131
6.2 Estudio de la PHF	134
6.2.1 Análisis termogravimétrico y térmico diferen- cial de la PHF	136
6.2.2 Comprobación cromatográfica de la pureza	139
6.2.2.1 Cromatografía en fase gaseosa	139
6.2.2.2 Cromatografía líquido-líquido de alta pre- sión	140
6.2.2.3 Resumen	140
6.2.3 Espectros U.V.-Visible de la PHF en los disol- ventes DMF y DMSO	142
6.2.3.1 Espectro U.V.-Visible de la PHF en DMF	142
6.2.3.2 Espectro U.V.-Visible de la PHF en DMSO	144
6.2.4 Cálculo de las constantes de ionización de la - PHF en DMF y DMSO	147
6.2.4.1 Cálculo de la constante de ionización en - DMSO	147
6.2.4.2 Cálculo de la constante de ionización en DMF	150
6.2.4.3 Conclusiones	152
6.2.5 Estudio de la estabilidad de las soluciones en- DMF y DMSO de la PHF	153
6.2.5.1 Efecto tiempo	153
6.2.5.2 Efecto temperatura	154
6.2.5.3 Efecto luz	156
6.2.5.4 Efecto ambiente	157
6.2.5.5 Efecto fuerza iónica	158
6.2.6 Estudio geométrico de la molécula de PHF. Conse- cuencias teóricas	161
6.2.7 Material, aparatos y productos químicos utiliza- dos	163

	<u>Pag</u>
6.2.7.1 Aparatos utilizados	163
6.2.7.2 Material de vidrio	163
6.2.7.3 Productos químicos	163
6.3 La PHF como reactivo analítico cualitativo	165
6.3.1 Soluciones empleadas	166
6.3.1.1 Solución de PHF	166
6.3.1.2 Soluciones de cationes ensayados	166
6.3.2 Instrumentación	168
6.3.3 Sistemática para la experimentación de las reacciones entre la PHF y los distintos cationes.	168
6.3.4 Resultados	168
6.3.5 Valores de las absorptividades molares para las reacciones positivas	170
6.4 Estudio experimental del comportamiento de varios cationes en DMF y DMSO	173
6.4.1 Propiedades generales	174
6.4.1.1 Configuración electrónica y estados re-dox.	174
6.4.1.2 Solubilidad y solvatación	175
6.4.1.3 Los cationes Fe(III); Co(II) y Ni(II) y su poder complejante	176
6.4.2 Método de preparación de soluciones de concentración conocida de Fe(III); Co(II) y Ni(II) - en DMF y DMSO	179
6.4.2.1 Preparación de la solución de Fe(III) como nitrato en DMF y DMSO.....	180
6.4.2.2 Preparación de la solución de Co(II) como nitrato en DMF y DMSO	180
6.4.2.3 Preparación de la solución de Ni(II) como nitrato en DMF y DMSO	181
6.4.3 Espectro de absorción en la región U.V-Visible de los cationes Fe(III); Co(II) y Ni(II)	181
6.4.4 Resultados	189
6.5 Estudio y aplicaciones analíticas de los complejos que forma la PHF y los cationes: Fe(III); Co(II) y Ni(II) en DMF y DMSO	190

	<u>Pag</u>
6.5.1 Estudio y aplicaciones analíticas del complejo Fe(III)/PHF en DMF	191
6.5.1.1 Espectro del complejo	193
6.5.1.2 Factores que pueden afectar la estabilidad- del complejo	195
6.5.1.2.1 Efecto tiempo	195
6.5.1.2.2 Efecto de las radiaciones	196
6.5.1.2.3 Efecto temperatura	199
6.5.1.2.4 Efecto del ambiente	202
6.5.1.2.5 Efecto fuerza iónica	203
6.5.1.2.6 Efecto orden de adición de los reactivos	204
6.5.1.2.7 Conclusiones.....	205
6.5.1.3 La composición del complejo Fe(III)/PHF en- DMF.....	206
6.5.1.3.1 Método de la fracción molar	206
6.5.1.3.2 Método de las variaciones continuas.....	206
6.5.1.3.3 Método de la línea recta	208
6.5.1.4 Características y posible estructura del - complejo	211
6.5.1.5 Curva de calibrado	213
6.5.1.6 Cálculo de la precisión del método	215
6.5.1.6.1. Para muestras distintas	215
6.5.1.6.2. Para muestras idénticas	215
6.5.1.7 Interferencias	217
6.5.2 Estudio y aplicaciones analíticas del complejo- Co(II)/PHF en DMF	219
6.5.2.1 Espectro del complejo	221
6.5.2.2 Factores que pueden afectar la estabilidad- del complejo	222
6.5.2.2.1 Efecto tiempo	222
6.5.2.2.2 Efecto luz	224
6.5.2.2.3 Efecto temperatura	226
6.5.2.2.4 Efecto del ambiente	228
6.5.2.2.5 Efecto fuerza iónica	229
6.5.2.2.6 Efecto orden de adición de los reactivos	230
6.5.2.2.7 Conclusiones	230

VII

	<u>Pag</u>
6.5.2.3 La composición del complejo Co(II)/PHF en DMF	231
6.5.2.3.1 Método de la fracción molar	231
6.5.2.3.2 Método de las variaciones continuas...	231
6.5.2.3.3 Método de la línea recta	233
6.5.2.4. Características y posible estructura del complejo	236
6.5.2.5 Curva de calibrado	237
6.5.2.6 Cálculo de la precisión del método	239
6.5.2.6.1 Para muestras distintas	239
6.5.2.6.2 Para muestras idénticas	239
6.5.2.7 Interferencias	241
6.5.3. Estudio y aplicaciones analíticas del complejo Ni(II)/PHF en DMF	243
6.5.3.1 Espectro del complejo	245
6.5.3.2 Factores que pueden afectar la estabilidad del complejo.....	247
6.5.3.2.1 Efecto tiempo	247
6.5.3.2.2 Efecto luz	248
6.5.3.2.3 Efecto temperatura	250
6.5.3.2.4 Efecto ambiente	252
6.5.3.2.5 Efecto fuerza iónica	253
6.5.3.2.6 Efecto orden de adición de reactivos..	254
6.5.3.2.7 Conclusiones	254
6.5.3.3 La composición del complejo Ni(II)/PHF en DMF	255
6.5.3.3.1 Método fracción molar	255
6.5.3.3.2 Método variaciones continuas	255
6.5.3.3.3 Método de la línea recta	257
6.5.3.4 Características y posible estructura del complejo	260
6.5.3.5 Curva de calibrado	261
6.5.3.6 Cálculo de la precisión del método	263
6.5.3.6.1 Para muestras distintas	263
6.5.3.6.2 Para muestras idénticas	263
6.5.3.7 Interferencias	265

VIII

	<u>Pag</u>
6.5.4 Estudio y aplicaciones analíticas del complejo que forman Fe(III)/PHF en DMSO.....	267
6.5.4.1 Espectro del complejo	269
6.5.4.2 Factores que pueden afectar la estabilidad- del complejo	271
6.5.4.2.1 Efecto tiempo	271
6.5.4.2.2 Efecto luz	272
6.5.4.2.3 Efecto temperatura	274
6.5.4.2.4 Efecto del ambiente	276
6.5.4.2.5 Efecto fuerza iónica	277
6.5.4.2.6 Efecto orden de adición de reactivos ...	278
6.5.4.2.7. Conclusiones	278
6.5.4.3 La composición del complejo Fe(III)/PHF en- DMSO	280
6.5.4.3.1 Método de la fracción molar	280
6.5.4.3.2 Método de las variaciones continuas	280
6.5.4.3.3 Método de la línea recta	282
6.5.4.4 Características y posible estructura del -- complejo	285
6.5.4.5 Curva de calibrado	287
6.5.4.6 Cálculo de la precisión del método	290
6.5.4.6.1 Para muestras distintas	290
6.5.4.6.2 Para muestras idénticas	290
6.5.4.7 Interferencias	292
6.5.5 Estudio y aplicaciones analíticas del complejo Co(II)/PHF en DMSO	293
6.5.5.1 Espectro del complejo	295
6.5.5.2 Factores que pueden afectar la estabilidad- del complejo	297
6.5.5.2.1 Efecto tiempo	297
6.5.5.2.2 Efecto luz	298
6.5.5.2.3 Efecto temperatura	300
6.5.5.2.4 Efecto del ambiente	302
6.5.5.2.5 Efecto fuerza iónica	303
6.5.5.2.6 Efecto orden de adición de reactivos ...	304
6.5.5.2.7 Conclusiones	304

	<u>Pag</u>
6.5.5.3 La composición del complejo Co(II)/PHF en DMSO	306
6.5.5.3.1 Método de la fracción molar	306
6.5.5.3.2 Método de las variaciones continuas ..	306
6.5.5.3.3 Método de la línea recta	307
6.5.5.4 Características y posible estructura del-complejo	311
6.5.5.5 Curva de calibrado	312
6.5.5.6 Cálculo de la precisión del método.....	315
6.5.5.6.1 Para muestras distintas	315
6.5.5.6.2 Para muestras idénticas	315
6.5.5.7 Interferencias	317
6.5.6 Estudio y aplicaciones analíticas del comple-jo Ni(II)/PHF en DMSO	319
6.5.6.1 Espectro del complejo	321
6.5.6.2 Factores que pueden afectar la estabilidad del complejo	323
6.5.6.2.1 Efecto tiempo	323
6.5.6.2.2 Efecto de las radiaciones.....	324
6.5.6.2.3 Efecto temperatura	326
6.5.6.2.4 Efecto del ambiente.....	328
6.5.6.2.5 Efecto fuerza iónica	329
6.5.6.2.6 Efecto orden de adición de reactivos..	330
6.5.6.2.7 Conclusiones	330
6.5.6.3 La composición del complejo Ni(II)/PHF en DMSO	332
6.5.6.3.1 Método de la fracción molar.....	332
6.5.6.3.2 Método de las variaciones continuas ..	332
6.5.6.3.3 Método de la línea recta	334
6.5.6.4 Características y posible estructura del-complejo	337
6.5.6.5 Curva de calibrado	338
6.5.6.6 Cálculo de la precisión del método.....	341
6.5.6.6.1 Para muestras distintas	341
6.5.6.6.2 Para muestras idénticas	341
6.5.6.7 Interferencias	343

	<u>Pag</u>
6.6 Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER de uno de los cationes estudiados en presencia de otro	345
6.6.1 Interferencia sobre el Fe(III) del Ni(II) en DMF	346
6.6.2 Interferencia sobre el Fe(III) del Co(II) en DMF	346
6.6.3 Interferencia sobre el Co(II) del Ni(II) en DMF	349
6.6.4 Interferencia sobre el Co(II) del Fe(III) en DMF	349
6.6.5 Interferencia sobre el Ni(II) del Co(II) en DMF.....	352
6.6.6 Interferencia sobre el Ni(II) del Fe(III) en DMF	352
6.6.7 Interferencia sobre el Fe(III) del Co(II) en DMSO	355
6.6.8 Interferencia sobre el Fe(III) del Ni(II) en DMSO.....	355
6.6.9 Interferencia sobre el Co(II) del Ni(II) en DMSO.....	358
6.6.10 Interferencia sobre el Co(II) del Fe(III) - en DMSO	358
6.6.11 Interferencia sobre el Ni(II) del Co(II) en DMSO.....	361
6.6.12 Interferencia sobre el Ni(II) del Fe(III) - en DMSO	361
7 CONCLUSIONES	364
8 BIBLIOGRAFIA	376
9 COLECCION DE ESPECTROS.....	386

1.- INTRODUCCION.

La formación de quelatos y su aplicación a la química analítica.

La idea fundamental de este trabajo de investigación versa sobre los compuestos químicos llamados complejos, por ello, comenzamos esta exposición con una brevisima introducción, para la localización del tema.

1.1.- COMPLEJOS.

El estudio de los compuestos complejos se inicia con la preparación del cloruro de hexamincobalto (III) por TASSAERT y el azul de Prusia por DIESBCH en los siglos XVII y XVIII.

En 1891, ALFRED WERNER, pretendió interpretar, por vez primera, la formación de tales compuestos por su teoría llamada de "COORDINACIÓN".

En la actualidad no tiene sentido denominarlos compuestos - complejos y si de coordinación; no obstante lo cual los textos y - bibliografía química continuen utilizando tal expresión.

Por lo más arriba expuesto es difícil definir el término-compuesto complejo. La primitiva idea fué considerarlos como aquellos en los que el número de enlaces formados por alguno de sus átomos era mayor que el esperado por el concepto clásico de valencia o covalencia. A pesar de ello existen compuestos considerados como complejos aunque el número de enlaces de todos sus átomos no sea otro del correspondiente a sus covalencias.

Los átomos, iones o grupos atómicos coordinados en un complejo, se denominan ligandos; considerando el número de centros de coordinación éstos se clasifican en mono, bi, tri, etc., dentados. El átomo presente en el ligando unido directamente al centro del complejo recibe el nombre de átomo DADOR. La mayoría de los ligandos se caracterizan porqué disponen de átomos con un par de electrones σ no compartidos (bases de LEWIS) que pueden ceder p.ej.: a un ión metálico (ácido de LEWIS); en algunos casos hay ligandos que usan electrones π . Incluso en el caso de átomos metálicos pesados y ligandos con orbitales vacantes, puede ocurrir que éstos últimos actúen de receptores de electrones d de tales iones metálicos; utilizando sus orbitales p y π antienlazantes. A este efecto de coordinación se denomina por RETROCESO o por RETROCOORDINACION.

Los iones metálicos tienden a conseguir un número de coordinación lo más alto posible. Los iones metálicos de la segunda-

y tercera serie de transición disponen de números de coordinación superiores a los de la primera serie. No se debe, a un ión metálico, asignar sus números de coordinación a no ser que previamente se realizasen experiencias con rayos X de sus cristales o bien por determinación de sus masas moleculares.

1.2.- QUELATOS.

Cuando un mismo ligando ocupa más de una posición de coordinación respecto al grupo central, el compuesto se define como COMPUESTO QUELATO.

El estudio de éstos compuestos comienza, practicamente, en la segunda mitad del siglo actual. Sin embargo no se puede olvidar que en 1858 BEILSTEIN utilizó de ellos, al proponer la murexida como indicador en la determinación volumétrica del calcio.

1.3.- QUELACION.

En un sentido amplio es la reacción química por la que se forma un compuesto heterocíclico que por lo menos contiene un catión metálico o un hidrogeno en el anillo. Los compuestos resultantes se denominan QUELATOS.

En su mayor parte, los compuestos de quelación, contienen cationes metálicos coordinados a ligandos orgánicos multidentados. Por ello los compuestos de quelación entran en el campo tanto de la química orgánica como inorgánica.

1.4.-ESTABILIDAD DE LOS QUELATOS. EFECTO QUELATO.

=====

La estabilidad de los compuestos quelatos es mayor, comparativamente, que la de los complejos más parecidos posible con ligandos monodentados. Esta estabilidad aditiva se denomina EFECTO QUELATO.

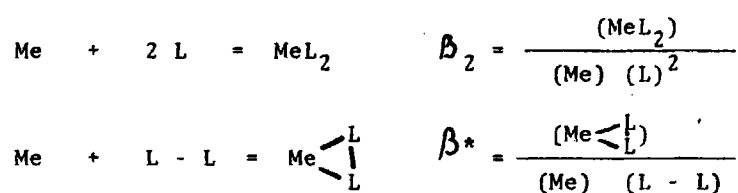
Se conoce que en los quelatos metálicos la estabilidad del complejo es función del número de átomos que integran el anillo. En el caso de grupos ligandos sin enlaces múltiples, por lo general, los quelatos más estables son aquellos que contienen anillos de cinco átomos. En el caso de que los grupos ligandos posean --enlaces múltiples participantes en el heterociclo, los quelatos --son muy estables cuando los anillos son de seis miembros. El hecho de que cuando aumenta el tamaño del anillo decrece la estabilidad del mismo, es el motivo por el cual se sabe de pocos quelatos con anillos de siete o más eslabones, así mismo se han observado anillos con cuatro átomos, pero son relativamente inestables y poco frecuentes.

Experimentalmente, se ha conocido, la alta cinética y la --estabilidad termodinámica de los quelatos respecto a complejos no quelados. En las pasadas décadas se han podido caracterizar cuantitativamente las diferencias de estabilidad de ligandos unidentados y quelatos.

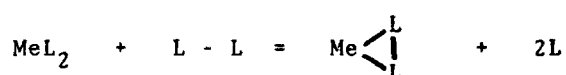
El incremento en la estabilidad termodinámica, por la formación de anillos quelatos, se obtiene comparando las constantes-

de estabilidad de los complejos de un unidentado con el correspondiente ligando multidentado que ocupa el mismo número de huecos de coordinación.

En el caso más sencillo:



La relación de ambas constantes de estabilidad, es la constante de equilibrio de la siguiente reacción de desplazamiento:



Estrictamente hablando el término "EFEECTO QUELATO", es el logaritmo de la constante de equilibrio de dicha reacción de desplazamiento.

ADAMSON (1) admite que cuanto mayor es la dilución más intenso es el efecto quelato.

La estabilidad de los compuestos quelatos se explica en base a la energía libre de GIBS de su formación. En principio parece lógico suponer que la variación de entalpía correspondiente a la formación de un complejo es atribuible esencialmente a la diferencia entre las energías de unión de los enlaces metal-átomo del disolvente que se rompen y los nuevos enlaces metal-ligantes que-

se forman. Un amplio estudio experimental ha demostrado, en general, que las diferencias de entalpia entre sistemas quelatos y no quelatos no permite explicar éste efecto. Sin embargo estudios realizados por SPIKE y PARRY (2) y (3), han determinado que en algunos casos - como el de los complejos de cobre con etilendiamina - el efecto entálpico es tan importante como el entrópico; no obstante, en la mayoría de los casos, éste efecto entropico es el responsable del efecto quelato. SCHWARZENBACH (4) admite que la formación del quelato procede en etapas distintas; en la primera el ligando ocupa una posición de coordinación y en la segunda se forma el anillo. Sin embargo la actividad real del grupo dador libre es muy alta y viene condicionada por el volumen del ligando; por ello resulta más probable que en la segunda etapa se forme un anillo a que se produzca la coordinación con una segunda molécula del ligando. Este modelo supondría que la estabilidad de los quelatos decrece progresivamente a medida que el tamaño del anillo crece. No obstante, anillos de tres y cuatro miembros no son estables a causa de la tensión estérica; por tanto es admisible que la estabilidad sea mayor con cinco o seis miembros en el anillo. MARTELL (5) estima que el sentido termodinámico del efecto descrito por SCHWARZENBACH es el cambio de entropía de traslación que acompaña a la formación del anillo metal-quelante. El calculo estadístico de COTTON y HARRIS (6) proporciona el mismo resultado que la aproximación de SCHWARZENBACH, pero presenta una concordancia sólo cualitativa con los datos experimentales.

Otro aspecto de la estabilidad de los quelatos es el de WILLIAMS (7). Según éste contribuye también al efecto quelato la

reducción de las fuerzas de repulsión entre átomos dadores próximos en el quelato en comparación con las de repulsión de complejos de ligandos monodentados.

Ademas los datos facilitados por ANDEREGG (8) demuestran que la estabilidad adicional de quelatos crece con el número de anillos quelados presentes en el complejo.

Se termina ésta búsqueda sobre el efecto quelato reconociendo que es consecuencia de un gran número de factores. En determinados casos uno de éstos factores puede ser predominante pero por lo general son indistinguibles sus efectos.

1.5.-IMPORTANCIA DE LOS COMPUESTOS QUELATOS.

=====

Son materiales de excepcional importancia tanto en la Química como en la Técnica, citandose los siguientes ejemplos de aplicación de los compuestos quelatos:

En Biología (hemoglobina, miohemoglobina, clorofilas a y b, citocromos, vitaminas como la B₁₂, ftalocianinas las ferridoxinas, estructura de los ácidos nucleicos, etc.); Catalizadores de polimerización, vulcanización etc.; En el caso de los colorantes se forman quelatos de fundamental importancia en la química del color; En medicina los quelatos permiten la eliminación de elementos tóxicos para el hombre; inhibición de enzimas, etc.; Como fungicidas; Para la limpieza de metales; Tratamiento de la clorosis; Descontaminación de superficies radiactivas, desactivadores de metales en aceites minera-

les, como intercambiadores iónicos, en la clarificación de líquidos, ablandamiento de aguas para que se produzca una eficaz acción detergente.

No obstante todas estas aplicaciones mencionadas, el campo de la química analítica es donde la utilización de la quelación ha resultado más fértil, por las innumerables cuestiones y problemas que han permitido resolver.

El estudio de la química de los compuestos complejos es un campo de interés para realizar consideraciones sobre teorías estructurales y de valencia, sin embargo, dentro del presente trabajo abordamos su estudio desde un punto de vista analítico y en este caso la atención máxima no está centrada en consideraciones electrónicas de los compuestos complejos sino en la información sobre las capacidades de diversos reactivos para reaccionar con una serie de especies -iones metálicos en particular -, bajo diferentes condiciones experimentales. Por lo tanto el mayor interés está localizado sobre los factores que gobiernan las estabilidades y reactividad de los compuestos complejos y más concretamente de los quelatos, facetas éstas que nos ocuparemos de mostrar a continuación.

1.6.- LOS COMPUESTOS QUELATOS EN QUÍMICA ANALÍTICA. =====

Los métodos analíticos cuantitativos siempre se han basado y se basan en la medida de una propiedad de la materia proporcionada con la cantidad de ella.

La perfección y utilidad de los métodos cuantitativos ha -

dependido y depende de la categoría del instrumento disponible para realizar la medición. Por ello el avance de la tecnología y la electrónica en las últimas décadas es la causa de los actuales métodos analíticos, que de una manera incesante aparecen en la bibliografía científica. Puede decirse que en la actualidad no hay propiedad de la materia que su medida no sea de interés en análisis cuantitativos.

La aplicación de la quelación en análisis cuantitativo puede decirse que comienza con las investigaciones de SCHWARZENBACH; prácticamente todos los elementos son capaces de "quelarse". Esta reacción es rápida, cuantitativa y con estequiometría definida. El desarrollo y evolución de la técnica de SCHWARZENBACH fue rápida y aún parece que no tenga límite. Puede decirse que es la más universal de todas las técnicas analíticas. Esto lo prueba la copiosa bibliografía que sobre el tema continua apareciendo, lo que valora más y más esta clase de procedimientos. Este párrafo justifica sobradamente y sin género de dudas la calidad e importancia de la investigación que se desarrolla en este trabajo elegido como Tesis Doctoral.

1.7.- QUELACION Y COLOR. =====

Gran parte de los agentes quelantes cambian la intensidad de su color por la concentración de ión metálico presente e incluso ésta puede cambiar el color del agente quelante; es decir, cambia la cuantía y tipo de luz absorbida por el sistema. Las sustancias que presentan estas propiedades y teniendo en cuenta la apli

cación que SCHWARZENBACH hizo de ellas, les denominó "INDICADORES METALICOS" (METAL-INDICADORES) (9). Este tipo de compuestos se conocía de antiguo y son la base del desarrollo de la complexometría; incluso se utilizan en la valoración de metales. Según -- KORBL y PRIBIL (10) y (11) en un estudio sobre tales indicadores afirman que deben contener en su molécula un grupo quelatante junto con el sistema resonante del indicador.

Los pares de electrones no compartidos, fundamentalmente de los átomos de oxígeno y de nitrógeno, situados convenientemente, son los que se coordinarán (base) con el catión metálico (ácido), formando anillos quelatos. Esto supone una alteración en la distribución de dichos pares de electrones, primitivamente participantes en el sistema electrónico del indicador, lo que correspondía a una absorción de determinada longitud de onda. El ulterior proceso de quelación supone un desplazamiento del máximo de absorción del sistema y por lo tanto un cambio de color.

Lo expuesto justifica que en los pasados años, la bibliografía cite un enorme número de nuevos indicadores metálicos, lo que ha obligado a establecer una clasificación basada en su estructura química y no en el color que presentan.

Estos compuestos presentan una amplia variedad de aplicaciones (enmascaramiento, extracciones, precipitantes, valorantes, etc.). Nosotros en la presente memoria nos referimos única y exclusivamente a su uso como valorante.

1.8.- VALORACION CUANTITATIVA POR FORMACION DE QUELATOS. =====

Una reacción que se pretenda utilizar desde un punto de -- vista de valoración cuantitativa a de cumplir, a ser posible, los siguientes requisitos: ser rápida; ser estequiométrica y disponer de una energía libre de suficiente cuantía. Resulta que las tres condiciones se cumplen muy bien en el caso de los quelatos, pues en estos se dispone de: gran rapidez a causa de la simplificación estequiométrica y por tanto eliminación o disminución de etapas -- intermedias y porque el efecto quelato aumenta la estabilidad del complejo lo que origina que sea más alta la energía libre de la -- reacción.

1.9.-INSTRUMENTACION. =====

En ésta técnica es fundamental la medición del cambio del cambio de color producido, pues de él se conocerá la concentra--- ción del componente a determinar. Por ello en éstos métodos es-- factor fundamental la medición de las intensidades luminosas. No obstante el variado número de reacciones de complejamiento, su aplicación más efectiva e importante es su uso en éstos métodos -- analíticos.

El método más rudimentario y primitivo fué el colorimétrico, basado exclusivamente en la comparación visual del color de -- una solución patrón con la problema, lo que se realizó con diversas técnicas (caso de los tubos de NESSLER, usando de la interpolación, o el colorímetro de DUBOSQ, por igualación de intensida-- des de color).

Los procedimientos señalados, al utilizar el ojo como sis-

tema único de observación, resultaban afectados por grandes errores de tipo subjetivo, por lo que resultaban de baja fiabilidad.- El desarrollo de la instrumentación ha transformado los inseguros y primitivos métodos colorimétricos en los actuales de alta precisión, lo que los ha llevado a un amplio progreso y difusión inesperados.

1.10.- ABSORCION DE LUZ Y CONCENTRACION.

=====

El protagonista de éstos métodos es la luz y como el número de luces distintas es infinito (tantas como longitudes de onda distintas se pueden considerar), se comprende que la cuestión importante en éstos métodos es la elección de la zona del espectro en que se va a trabajar.

En éstos métodos de caracter absorciométrico de la luz la energía se gasta de manera cuantizada en desplazamientos electrónicos en la materia; permanentes o temporales, responsables del color de los materiales. En la actualidad es posible proyectar una estructura material para que presente una determinada absorción o color y trabajar con ella en una determinada zona del espectro. Es posible, por lo tanto, operar en zonas visibles o no, por consiguiente, hemos de cuidarnos en la elección de los sistemas absorbentes de luz de los metal-indicadores, aspecto éste fundamental en estas técnicas, su olvido u omisión anularía todo carácter científico a éste tipo de trabajo. La interacción del ión central con el ligando origina variación de carga en uno u otro lo que motiva un espectro de absorción diferente al del ión cen-

tral y al del ligando

Los electrones de los iones metálicos de transición son fácilmente excitados y por consiguiente absorben en la región visible del espectro, por lo que estos compuestos dan, generalmente, compuestos coloreados. Los sistemas electrónicos de los indicadores de metales, que son también generalmente coloreados, absorben también en la región visible. Incluso se producen cambios en las características vibracionales-rotacionales de los ligandos, lo -- que se traduce en cambios sobre los picos de su espectro I.R.

Todas estas variaciones representan medidas informativas-- de la formación de complejos. En nuestro trabajo nos servimos exclusivamente de fenómenos absorciométricos en la región U.V.-Visi ble del espectro.

La relación entre la absorción (o transmitancia) y la composición de una solución dada viene expresada por la ley de BOURGUER y LAMBERT-BEER. Se conocen muchas desviaciones de ésta ley, -- tanto químicas como instrumentales, por lo que para que ésta ley sea aplicable se precisa: que las especies químicas presentes en la muestra no cambien con la concentración, y que se tenga en --- cuenta los efectos de los disolventes, disociación, ionización, -- etc. Esto es importante pues el grado de divergencia respecto a la ley ofrece un medio para estudiar y conocer el fenómeno particular que está sucediendo.

Son también importantes en análisis inorgánicos las técnicas espectrofluorimétricas y espectrofotométricas, pues han --

promovido el desarrollo de nuevos indicadores metálicos.

1.11.- ACCION DISOLVENTE.

=====

En la formación de quelatos metálicos juega un papel fundamental el disolvente, ya que la longitud de onda y la intensidad de las bandas de absorción cambian cuando una molécula está solvada por un disolvente y pasa a estarlo por otro. El fenómeno lo motivan, al ser diferentes en cada caso, las perturbaciones producidas por interacciones soluto-disolvente. El espectro de absorción en disolventes muy apolares retiene, generalmente, la mayoría de las características del espectro en fase gaseosa; quedando poco afectados la posición e intensidad de los máximos de absorción.

La interpretación de los efectos disolvente es con frecuencia dudosa. Esto se debe a que tales efectos son minúsculos y difíciles de medir exactamente, puesto que los cambios totales son consecuencia de la contribución de varios efectos individuales superpuestos. El factor más importante de un disolvente, desde el punto de vista analítico, es seguramente la constante dieléctrica, la cual ejerce un gran efecto sobre la constante de estabilidad. Es necesario distinguir la constante dieléctrica macroscópica del medio de la que realmente existe entre el ión metálico y el ligando, siendo ésta, en la mayoría de los casos, de imposible determinación.

VAN VITERT y otros (12). estiman la existencia de una relación lineal, al disminuir la constante dieléctrica del medio, en-

tre la estabilidad de determinados acetonitrilos complejos y la fracción molar de dioxano usada como disolvente.

IRVING y ROSSOTTI (13) afirman que dicha relación es en general válida para ligandos oxígeno dadores.

Como el estudio espectrofotométrico de estos sistemas se realiza en la región U.V.-Visible del espectro, es necesario disolver las sustancias quelantes en disolventes que sean transparentes en dicha región.

No obstante lo expuesto, hasta hace muy poco tiempo, no se han empleado de manera extensiva las reacciones de formación de complejos en disolventes distintos en que intervenga el agua. Las razones justificantes del uso de disolventes distintos del agua pueden ser:

- gran reactividad de los iones metálicos por el agua;
- mayor actividad de los agentes quelantes; que los quelantes sean poco solubles en el agua, por lo que en otro tipo de disolventes se puede exaltar la solubilidad; en general se consigue un aumento de sensibilidad y selectividad de estas reacciones y que, como muchos disolventes poco polares son inmiscibles con el agua, es posible la extracción de iones metálicos formando quelatos en el disolvente no acuoso, de manera muy selectiva.

En otro lugar de ésta memoria se considerara, con detalle, la influencia decisiva que, en la posible formación de quelatos

tienen las naturalezas del ión metálico y del ligando.

1.12.- VENTAJAS E INCOVENIENTES DE LOS METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS DE ANALISIS CUANTITATIVO DE IONES METALICOS POR FORMACION DE-
 QUELATOS.
 =====

1.12.1.- Ventajas:

- 1.- Disponer de energía radiante de innumerables frecuencias-- capaces de interaccionar con la materia. Tambien sucede -- que sustancias no absorbentes de la radiación se pueden analizar, por éstos procedimientos, previa su conversión en absorbentes, mediante el tratamiento adecuado.
- 2.- La existencia en el mercado de instrumentación adecuada, accesible y cada vez de mayor precisión.
- 3.- El tiempo requerido para el análisis, una vez establecido el método, es muy breve.
- 4.- Las cantidades de muestra necesarias son pequeñísimas.
- 5.- Que se trata de métodos no destructivos.
- 6.- Que las mediciones no alteran el medio.
- 7.- La sensibilidad es muy alta, pues son comunes absorptividades molares del orden de 10^4 a 4×10^4 .
- 8.- En muchos casos se dispone de grandes selectividades, por lo que no son precisas separaciones previas.
- 9.- Los métodos tienen una excelente precisión.

1.12.2.- Inconvenientes:

Presentan algunos inconvenientes, alguno de los cuales pueden llevar hasta hacerlos inútiles. Pueden citarse los siguientes:

- 1.- La sensibilidad puede no ser suficiente.
- 2.- Necesidad, en algunos casos, de separaciones previas.
- 3.- Complejidad excesiva de la puesta a punto del método.
- 4.- Ser instrumentos costosos no accesibles en determinadas ocasiones.
- 5.- Ser necesario que el sistema experimental cumpla la ley de BOURGUER y LAMBERT-BEER, lo que hace el procedimiento limitativo en un cierto grado. Las causas pueden ser:
 - 5.1.- La ley de Beer se circunscribe a soluciones muy diluidas.
 - 5.2.- El hecho de que la ley sea afectada por el índice de refracción de la solución, (que a su vez depende de la concentración de la misma) es otra circunstancia adversa.
 - 5.3.- La presencia de asociaciones, disociaciones y reacciones del absorbente con el disolvente, pueden provocar, desviaciones de la ley.
 - 5.4.- Estricto cumplimiento de la ley de BOURGUER y LAMBERT-BEER presenta un sistema cuando se utiliza luz monocromática, sin embargo, puede usarse policromática siempre que ésta esté comprendida en la zona del espectro, en la que el absorbente no presente grandes cambios en absorbancia, ya que ésta depende de la longitud de onda utilizada.

1.13.- PROYECTO DE INSTRUMENTACION. =====

Hemos realizado una consideración exhaustiva de los trabajos similares al que desarrollamos, que aparecen registrados en la bibliografía, tanto nacional como extranjera, y hemos observado, en la totalidad de los trabajos de investigación experimentales, por lo menos en los que hemos dispuesto, un desacuerdo grande de los autores al presentar los resultados con un número de cifras exactas injustificables, habiendo además una gran dispersión en cuanto a los métodos operatorios seguidos. La inquietud que en nosotros ha producido éstos hechos nos ha llevado a una búsqueda, lo más exhaustiva posible, sobre el tema y hemos encontrado dos referencias bibliográficas que merecen conocerse. Una se localizó en una publicación de la OCDE, y la otra se encontró en el Anal. Chem. (14) y (15)., ambos pretenden realizar la normalización de la instrumentación para que los trabajos que se publiquen sobre las técnicas espectrofotométricas de análisis cuantitativo presenten sus resultados de manera uniforme. Las normas de ellos emanadas son las siguientes:

1.13.1.- ESPECTROFOTOMETRO.

Se recomienda un espectrofotómetro U.V.-Visible de doble haz, precisión ± 0.02 unidades de absorbancia, en un intervalo de 0 - 2 unidades, capaz de registrar absorbancias entre 200 y 700 nm, con una precisión en la medida de longitudes de onda mínimo de ± 0.5 nm. Se recomienda la calibración periódica del aparato con las soluciones patrón que más abajo se citan, para cerciorarse del funcionamiento correcto del aparato: Dicromato potásico (

en solución de sulfúrico 0.005 M); fluoranteno (en solución de metanol); 4-nitrofenol (en metanol); registrando el espectro de un patrón cristalino de óxido de holmio.

Las células serán de 1 a 100 mm. con una precisión no menor del 1%. Serán transparentes a las radiaciones en un intervalo de longitudes de onda de 200 a 750 nm. El espesor de la célula se selecciona de manera que el máximo de absorbancia se presente en la zona de 0.50 a 1.50 unidades de absorbancia. El equipo de células se calibrará de manera que la variación en la transmitancia sea menor de 1.5 % a 240 nm. La limpieza de las cubetas se recomienda hacerla con agua y un detergente neutro, a continuación con agua destilada y por último con metanol.

1.13.2.- REQUISITOS OPERATORIOS.

Las soluciones patrón se preparan por pesada, con la mayor precisión posible, en función de la cantidad de patrón y de muestra. La sustancia se disolverá en el disolvente apropiado a una concentración tal que se consiga un máximo de absorbancia en el intervalo de 0.5 a 1.5 unidades de absorbancia. A cada estructura de un compuesto le corresponde una absorción distinta. Se dispondrá de un espectro para cada una de ellas, así, si de una sustancia determinada pueden tenerse tres estructuras distintas según que el medio sea neutro, ácido o básico se establecerán tres espectros. Esto depende de la solubilidad de la sustancia en tales condiciones. En el caso de que en medio acuoso no se pueda alcanzar la concentración necesaria para conseguir el espectro se recurrirá a soluciones en otros disolventes.

La solución blanco se preparará a base del disolvente y todas las sustancias presentes en la muestra, a excepción del que se va a determinar.

El espectro de absorción de la solución blanco se hará de forma idéntica al de la muestra y en idéntico registro. La línea base del espectro del blanco no debe registrar absorbancias superiores a ± 0.05 unidades sobre el valor nominal de 0 unidades de absorbancia.

En último lugar las células se enjuagan con la solución a medir, luego se llenan, se colocan en el aparato, se ajustan las condiciones de trabajo cuidadosamente y por último se registra.

2.- JUSTIFICACION
DEL TRABAJO DE
INVESTIGACION.

*La 1-hidroxi-3-(p-tolil)-9-fluorenona
como reactivo cuali y cuantitativo --
por via espectrofotométrica de diver-
sos cationes metálicos.*

La bibliografía por nosotros consultada sobre la 1-hidroxi-3-(p-tolil)-9-fluorenona, demuestra que nunca se ha utilizado como reactivo analítico, por lo que el trabajo experimental, datos, resultados, aplicaciones, etc., que se exponen en ésta memoria son totalmente nuevos y originales.

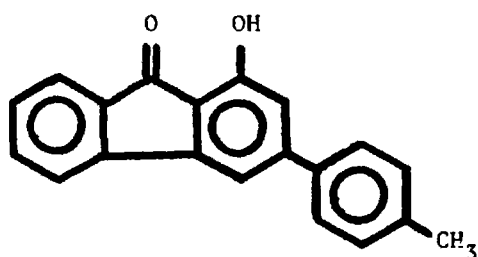
Se eligió éste reactivo porque estimamos que reúne las condiciones óptimas para ser un muy buen agente de quelación, y por lo tanto pretendemos contribuir con éste trabajo al desarrollo de los métodos espectrofotométricos de análisis por formación de quelatos metálicos.

ANTECEDENTES DE LA 1-hidroxi-3-(p-tolil)-9-fluorenona.

La única información que la bibliografía nos facilita sobre la 1-hidroxi-3-(p-tolil)-9-fluorenona (PHF, anagrama que hemos creado para abreviar su mención) son exclusivamente: el punto de fusión y color, como características (162°C y color amarillo) (16) - la fórmula desarrollada y su único procedimiento de obtención conocido es debido a HANSON (16). Con ésta exigua información hemos tenido que desarrollar el trabajo que se describe seguidamente. En cuanto a aplicaciones la única descrita es de "intermedio de síntesis".

ESTRUCTURA DEL PHF.

En la bibliografía se registra la siguiente estructura:



que justifica nuestra elección como reactivo espectrofotométrico por las siguientes causas:

- 1°.- Átomos de oxígeno dadores de pares de electrones.
- 2°.- Posibilidad que presenta de formar quelatos - a causa de que sus átomos de oxígeno están en lugares adecuados.
- 3°.- Puesto que los anillos susceptibles de formar la PHF son de seis miembros, con dobles enlaces del sistema resonante, se pensó en que se deben conseguir quelatos de alta estabilidad.
- 4°.- Las distancias entre los átomos de oxígeno - dadores de pares de electrones son apropiadas para que se formen quelatos con iones metálicos de tamaño medio, quedando excluidos los de pequeño tamaño que tengan carga pequeña.

- 5°.- Su alta solubilidad en disolventes no acuosos, por la baja polaridad que presenta la estructura, lo que es del mayor interes para poder usar disolventes otros del agua.
- 6°.- La presencia en la PHF de un grupo cetónico -- en doble conjugación con anillos aromáticos -- predice que los complejos formados sean colo--reados.
- 7°.- Que la molecula de PHF de aspecto típicamente cristalino no presenta tendencia a solvatarse. Extremos que hemos comprobado (vease parte experimental) cuando se realizó su TG y ATD.
- 8°.- Que la molecula de PHF presenta una estabilidat total hasta temperaturas de 125°C. según ha mostrado sus curvas de degradación.
- 9°.- Que su estabilidad térmica hasta 125°C., que hemos encontrado, (vease pag 136), permite asegurar que es una sustancia tipo primario - perfecta, más aún considerando lo que se menciona en el parrafo anterior, y
- 10°.- Que su elevado peso molecular y baja valen--cia la hacen idonea como sustancia tipo primario.

Estimamos que las razones aducidas justifican sobrada y científicamente el haber elegido esta sustancia como reactivo analítico y es motivo más que suficiente para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

3.- ESTUDIO TEORI-
CO DE LA SIN-
TESIS DE LA PHF.

Se estudian los antecedentes, y se realiza un proyecto de síntesis de la PHF.

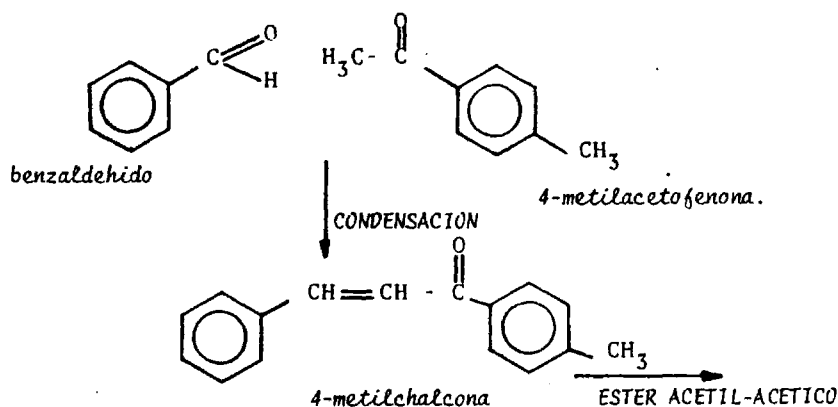
Se ha consultado toda la bibliografía informativa y comercial de la 1-hidroxí-3-(p-tolil)-9-fluorenona y nos permitimos afirmar la imposibilidad de encontrar la referida sustancia en el comercio de los productos químicos a escala nacional y extranjera, por éste motivo nos hemos visto obligados a realizar su síntesis.

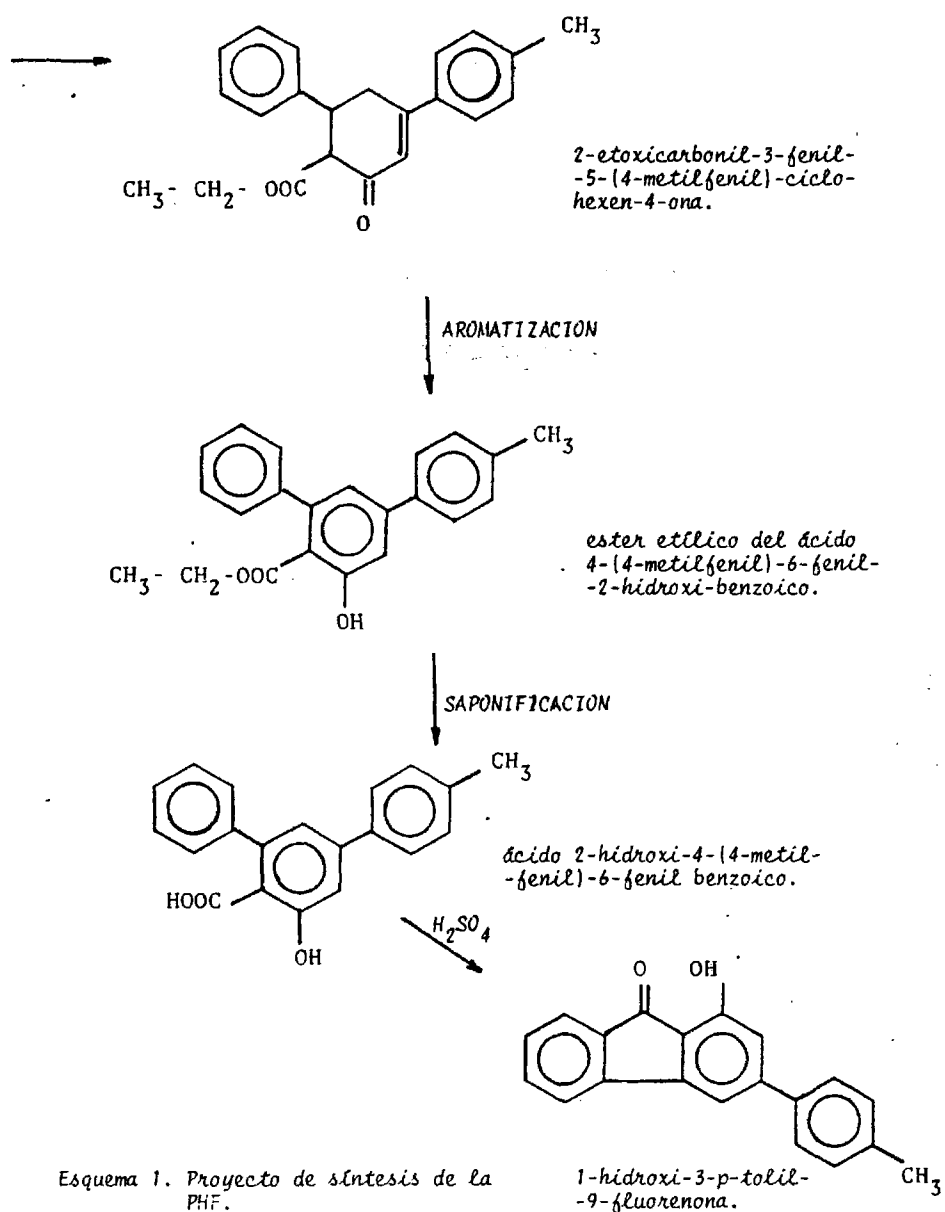
3.1.- PROYECTO DE SÍNTESIS.

=====

Como consecuencia de la consulta bibliográfica realizada hemos encontrado un buen número de procedimientos de síntesis y de las consideraciones exhaustivas del tema hemos llegado a la conclusión de que, según nuestro criterio, teniendo en cuenta materias primas disponibles, simplicidad del método, tiempo, etc., hemos seleccionado el propuesto por HANSEN para compuestos similares al que nos ocupa.

El proyecto de síntesis supone el seguimiento de las etapas que a continuación se detallan:





Esquema 1. Proyecto de síntesis de la PHF.

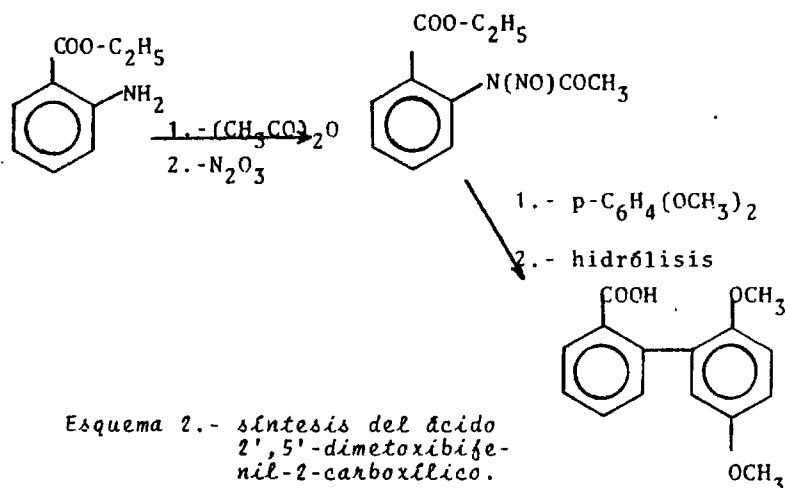
3.2.- ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

=====

Es abundante la bibliografía sobre la preparación de derivados del fluoreno, que en forma esquemática se presenta a continuación:

A) Por interesarles debido a sus propiedades cancerígenas (17) BERGMANN y ORCHIN (18), preparan el 2-amino fluoreno realizando la oxidación del fluorantreno al ácido 1-carboxi-9-fluorenona, posterior reducción del grupo cetónico y reemplazando el grupo carboxi por un grupo amino.

B) KOELSCH y FLESCH (19) han obtenido derivados trisustituídos en posiciones 1, 4 y 9 del fluoreno, preparando previamente el ácido 2', 5'-dimetoxibifenil-2-carboxílico, partiendo del éster etílico del ácido 2-aminobenzoico (antranilato de metilo). Este se trata con una mezcla de ácido y anhídrido acéticos y óxido de nitrógeno (III) (20). Lo que resulta reacciona con p-dimetoxi-benceno, que, mediante una hidrólisis alcalina produce el ácido 2',5'-dimetoxibifenil-2-carboxílico, esquema 2.

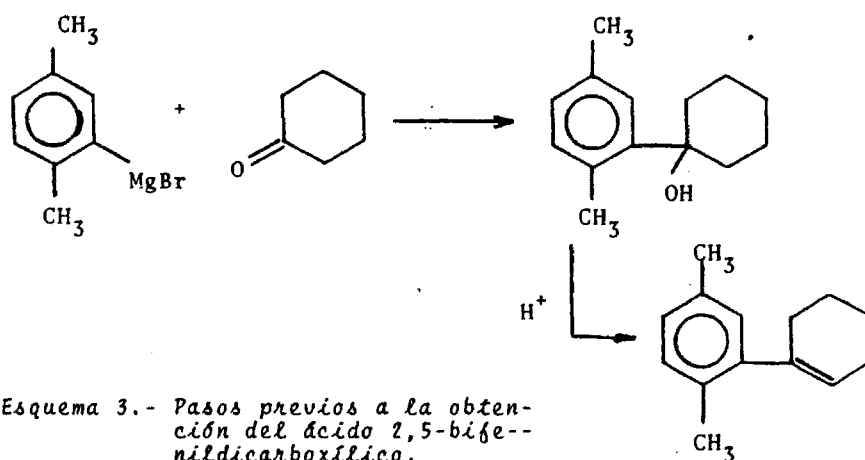


Después se cicla con ácido sulfúrico formando un catión acilio, intermedio de reacción, que evoluciona a la 1,4-dimetoxi-9-fluorenona, ésta con ácido bromhídrico en ácido acético da la 1,4-dihidroxi-9-fluorenona.

C) K y H WEISBURGER (21) sintetizan derivados del fluoreno, también por motivos de búsqueda de cancerígenos, a partir del 1-hidroxifluoreno, nitrando el anillo aromático y convirtiendo luego los grupos nitro en grupos amino. Los autores en un trabajo posterior (22) dan cuenta de la preparación de derivados bisustituidos en posiciones 2,3 y trisustituidos en posiciones 1,2,3 del fluoreno y de la 9-fluorenona, en éstas síntesis también se parte del 2-aminofluoreno; siguiendo el procedimiento de MOSBY (23) para la oxidación de aminas aromáticas primarias, con ácido peracético, seguida de introducción de un átomo de bromo en posición orto de un grupo nitro y luego se reemplaza el halógeno por otro grupo funcional, lo que sólo es posible en el caso de que exista el grupo ceto en posición 9 del fluoreno, verificándose todo ello por los trabajos de BRADLEY y WILLIAMS (24).

K y H WEISBURGER van más allá obteniendo fluorenos sustituidos en posición 3 y disustituidos en posiciones 2,6. (25). Lo que trae como consecuencia la producción del núcleo del fluoreno, lo que no consiguieron en otros trabajos. El método de síntesis se basa en la obtención del 2,5-dimetilbifenilo, conseguido por reacción de magnesianos con ciclohexanona, según la secuencia de reacciones del esquema 3. Posterior aromatización origina 2,5-dimetilbifenilo que luego se oxida al ácido 2,5-bifenildicarboxílico. Otra ruta de obtención del último compuesto, de los mis

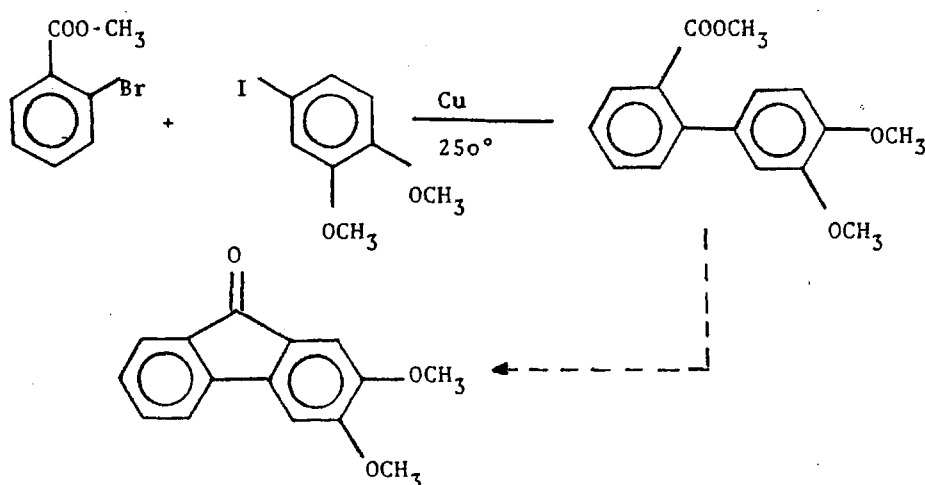
mos autores, es la reacción entre el magnesiano de referencia y el 3-bromociclohexeneno, ideada por BIGGERSTAFF y otros. (26), continuando con idénticas reacciones del caso anterior. Por último la oxidación con permanganato lleva al ácido correspondiente - que se cicla con ácido polifosfórico; con ello se obtienen los correspondientes derivados 9-oxo, que por reducción de WOLFF-KIS-
NHER llevan a los derivados del fluoreno.



D) Productos de oxidación de derivados del fluoreno los han obtenido GUTMANN y NAGASAWA (27), por el Citocromo C y el Citocromo oxidasa, los derivados quinónicos producidos disponen de un máximo de absorción en la región visible en el entorno de los 470 nm.

E) HORNER y otros (28) establecen los potenciales de reducción de diversas quinonas, describiendo una manera de obtención de derivados del fluoreno. Fundamentalmente la reacción consiste en el tratamiento del 1,2-dimetoxi-4-iodo-benceno(4-iodoveratrol)

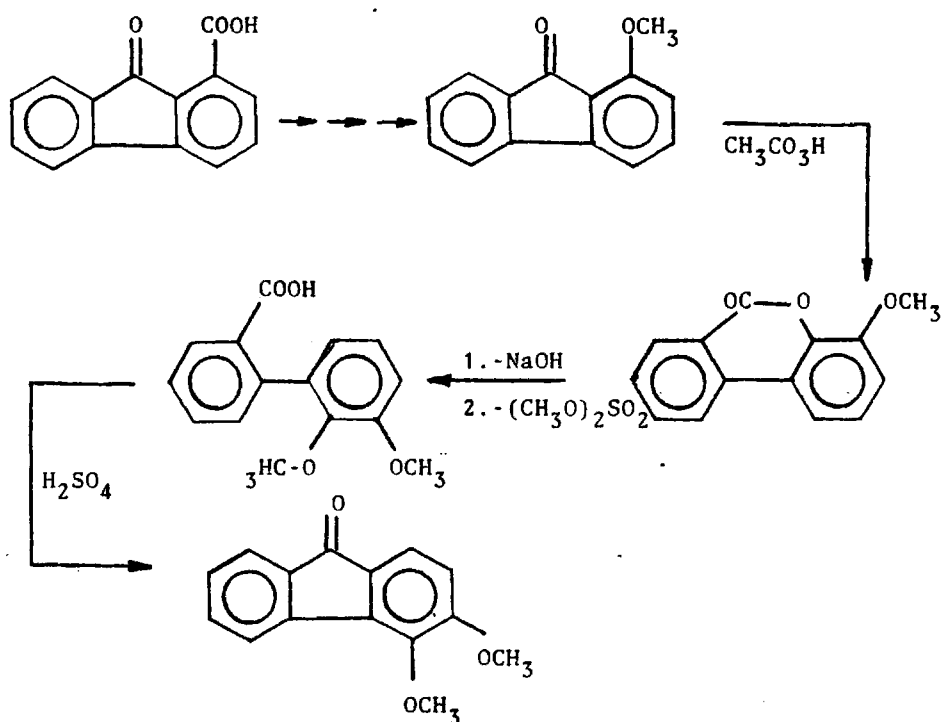
(29) con el ester metílico del ácido 2-bromobenzoico, esquema 4. - recoge ésta reacción. Después obtienen el derivado halogenado del ácido y mediante una acilación de FRIEDEL-CRAFTS producen la 2,3-dimetoxi-9-fluorenona, luego tratando ésta con ácido bromhídrico - consiguen la 2,3-dihidroxi-9-fluorenona, de la cual obtienen la co
rrespondiente quinona.



Esquema 4.- Síntesis de la 2,3-dimetoxi-9-fluorenona.

F) En el Liebigs Ann. Chem (30) se publicó un artículo relativo a la síntesis de derivados disustituídos del fluoreno en las posiciones : 1,2; 3,4; 1,4; 2,7; 2,5 y 4,5, siguiendo casi siempre procesos anteriores (28), aunque el paso de los grupos metoxi a hidroxí se lleva a efecto tanto desde el fluoreno como desde la 9-fluorenona. El producto de partida en éste caso es el 4-cloro-5-iodo-veratrol obtenido por HORNER (31). Para realizar la síntesis

sis del derivado 3,4-bisustituido comienza con el ácido 9-oxo-1-fluorencarboxílico, que previamente se sintetizó según el procedimiento de FIESER y SELIGMAN (32). El paso más destacable consiste en una oxidación con ácido peracético, que se representa en el esquema 5.



Esquema 5.

Con anterioridad se describió la obtención de derivados en posiciones 1,4 (19) , y el producto intermedio de la reacción, el ácido -2',5'-bifenildicarboxílico, es el mismo que el descrito por ellos- y por COOK y otros (33); sin embargo, el procedimiento es diferente, puesto que en éste trabajo se realiza una oxidación con ácido-peracético de acuerdo con un esquema semejante al precedentemente-

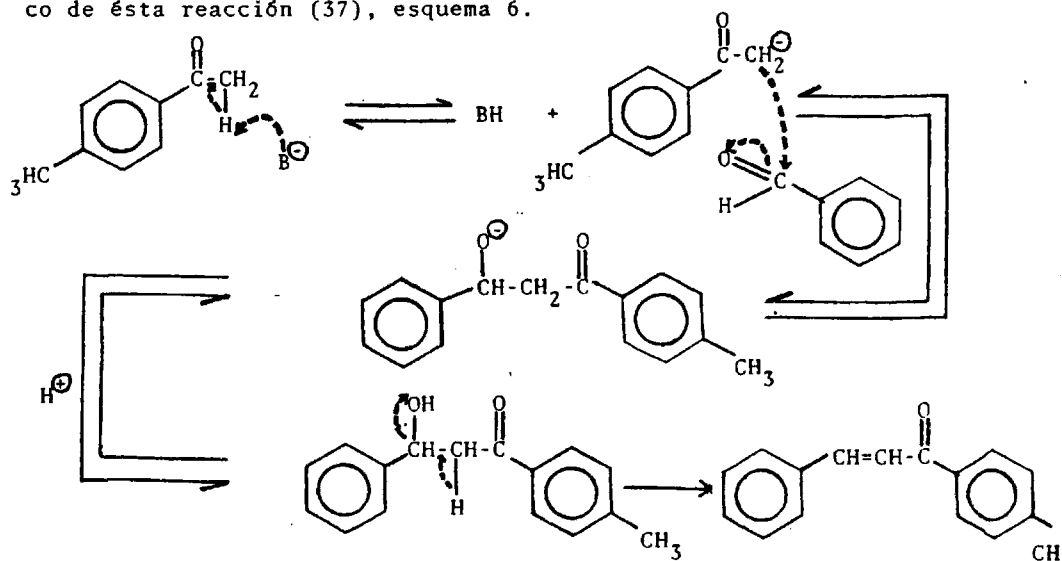
descrito. En el caso de derivados disustituidos en posiciones 2,7 y 2,5 se sigue un esquema de reacción similar a los anteriores. - En los dos casos el producto de partida es el éster metílico del ácido 3-metoxi-6-bromo-benzoico (34), que reacciona con el 4-iodo metoxibenceno preparado por WIRTH y otros (35), con lo que se consiguen los derivados disustituidos en posiciones 2,7. Para conseguir los 2,5 derivados disustituidos se utiliza el 2-iodometoxibenceno producido por JANNASCH y HINTERSKIRCH (36). Para terminar se puede afirmar que la preparación de derivados disustituidos en posiciones 4,5 se consigue mediante oxidación con ácido peracético del 2-nitro-9-fluorenona.

3.3.- CONSIDERACIONES SOBRE LAS ETAPAS DEL PROYECTO DE SINTESIS

DE LA PHF.

3.3.1.- LA 4-METILCHALCONA. SU SINTESIS.

De acuerdo con el esquema que precede, en un primer paso - se pretende obtener la 4-metilchalcona por la condensación de CLAI SEN-SCHMIDT entre el benzaldehído y la 4-metilacetofenona. Es un proceso de adición seguido de otro de eliminación. Por ser, en el producto de reacción, muy favorable la eliminación de una molécula de H_2O se tiende realmente a la formación de la 4-metilchalcona y no la producción del aldol correspondiente a la condensación con si misma de la 4-metilacetofenona, por ser éste último un proceso reversible. Seguidamente se representa el mecanismo más lógico de ésta reacción (37), esquema 6.



Esquema 6. Mecanismo de formación de la 4-metilchalcona.

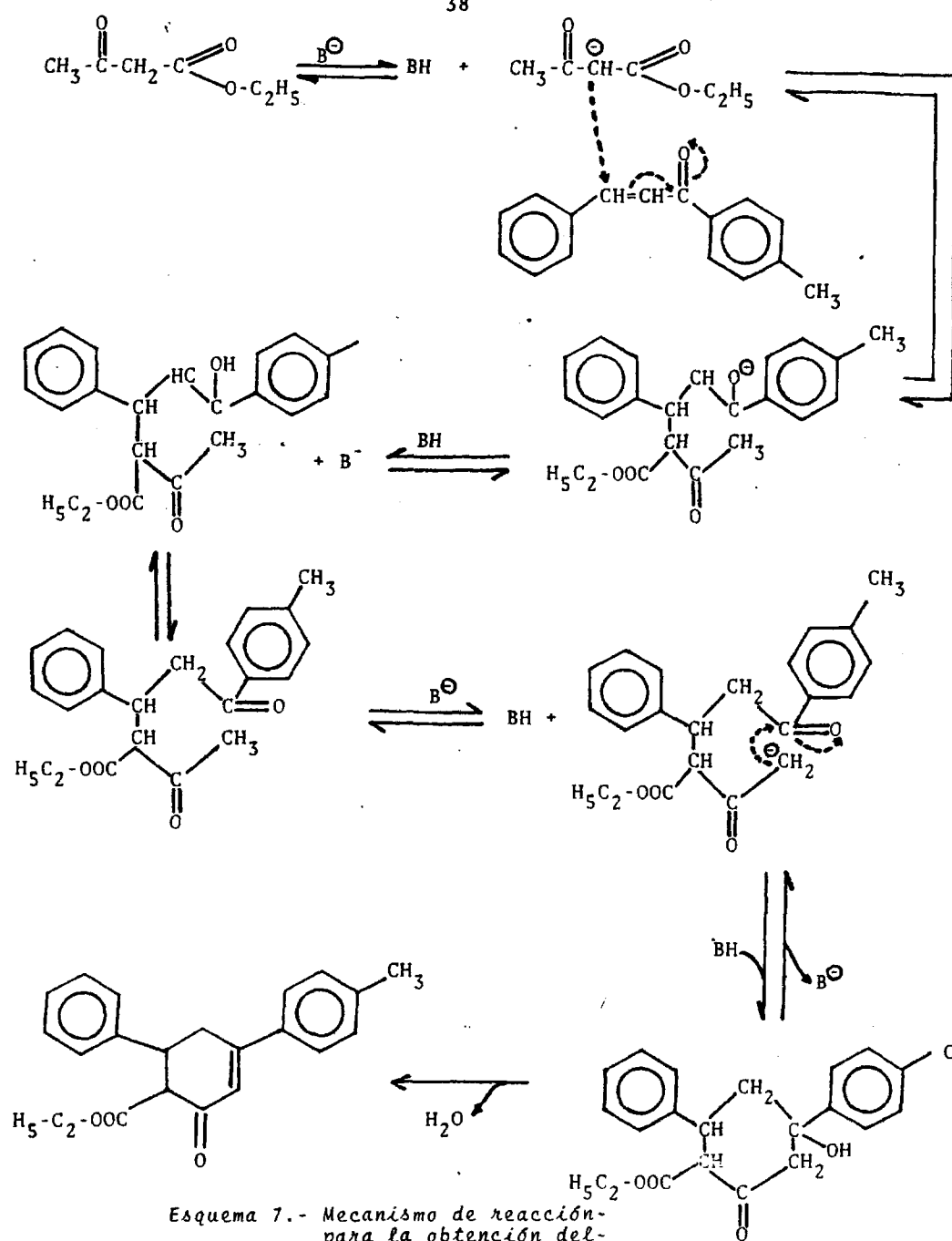
Esta reacción, como es de catalisis, precisa de él. La bibliografía nos informa que se trata de un tema muy complejo. Así STRAUSS (38) utiliza el etóxido sódico; ROHRMANN y otros (39) realizan la condensación en alcohol etílico absoluto en presencia de metóxido sódico y a la temperatura ambiente; TOGNAZZI (40) utiliza el hidróxido sódico en medio hidroalcohólico y en caliente. Hemos realizado experimentalmente, en el laboratorio, la comparación e la acción de dichos catalizadores y de la comparación de los resultados obtenidos hemos podido probar que con el último (hidróxido sódico en medio hidroalcohólico) se obtienen los mejores rendimientos con tiempo mínimo. Este motivo justifica que en la parte experimental de éste trabajo se use como catalizador.

3.3.2.- EL 2-ETOXICARBONIL-3-FENIL-5-(4-METILFENIL)-CICLOHEXEN-4-ONA. SU SINTESIS.

Según el esquema precitado el segundo paso de síntesis consiste en la condensación, en medio básico, de la 4-metilchalcona, -cetona α, β -no saturada -, con el éster acetil-acético. En un primer paso se hace una condensación de MICHAEL seguida de una de CLAISEN interna, es decir, adición seguida de eliminación de una molécula de agua. El mecanismo de la reacción para la condensación se consigue del mecanismo general de ésta clase de reacciones, como se especifica en el esquema 7.

La consideración de reacciones análogas a ésta indica la obtención de productos de reacción distintos, lo que depende del catalizador usado. Así; cuando se utiliza dietilamina KNOEVENAGEL y SPEYER (41) produjeron la condensación de MICHAEL, es decir, sólo se verifica el primer paso de la reacción, que se completa al-

38



Esquema 7.- Mecanismo de reacción para la obtención del-
2-etoxicarbonil-3-fenil
-5-[4-metilfenil]-ciclo
hexen-4-ona.

calentar dicho producto en presencia de una solución de etóxido-sódico. Empleando como catalizador otra amina, digamos la piperidina, DIECKMANN y VON FISCHER (42) logran como producto final el de la condensación de MICHAEL y el 1^{er} paso de la condensación de CLAISEN, es decir, la adición sin que se produzca la eliminación de agua. PETROW (43) hace la reacción catalizando con etóxido sódico, con lo que se obtiene el producto pretendido directamente, lo que es más sencillo. En éste trabajo se han usado dos catalizadores distintos: en presencia de etóxido sódico o bien una solución hidroalcohólica de hidróxido sódico, de acuerdo con HANSON (44).

3.3.3.- EL ESTER ETILICO DEL ACIDO 4-(4-METILFENIL)-6-FENIL-2-HIDROXI-BENZOICO. SU SINTESIS.

Siguiendo el esquema se realizará mediante la aromatización del anillo de la ciclohexanona. Se ha actuado de acuerdo con el método propuesto por HANSON (45), utilizando bromo disuelto en sulfuro de carbono, y posterior tratamiento con piridina, utilizando como deshidrohalogenante. Que el mecanismo de reacción, sugiere HANSON, se explica en base a la halogenación de la ciclohexanona, admitiendo en su estructura la presencia de la forma enólica lo que supone una adición conjugada 1,4.

3.3.4.- ACIDO 2-HIDROXI-4-(4-METILFENIL)-6-FENIL-BENZOICO. SU SINTESIS.

De acuerdo con el esquema, éste cuarto paso consiste en la saponificación del éster al ácido correspondiente, reacción ésta-

que es conocida y que en nuestro trabajo se realiza mediante hidróxido potásico como catalizador.

3.3.5.- 1-HIDROXI-3-(4-METILFENIL)-9-FLUORENONA. SU SINTESIS.

Consiste su síntesis en una acilación intramolecular de -- FRIEDEL-CRAFTS, es decir, el ataque de un ión acilio al anillo aromático. Existen muchos productos que catalizan ésta reacción -- por lo que citamos los más destacados: a) previa conversión del ácido en su correspondiente cloruro de ácido, se pueden emplear los haluros metálicos como clorhidrato de Aluminio, trifloruro de Boro, percloruro de hierro, etc., catalizadores todos ácidos de -- LEWIS. b) También son de uso los ácidos: fluorhídrico, sulfúrico, fosfórico, etc.

Hemos elegido el ácido sulfúrico empleándolo a bajas temperaturas, por ser reactivo rápido y cómodo y según KROLLPFEIFFER (46) de rendimiento casi cuantitativo. Este autor consigue unos rendimientos ínfimos cuando, respecto al átomo de carbono que se va a ciclar, existe un grupo muy desactivante en posición meta.

Nosotros hemos variado las concentraciones de sulfúrico y tiempo de reacción, que se ha aumentado a medida que se emplea un ácido más diluido. Los resultados obtenidos aparecen en la parte experimental de ésta memoria.

3.3.6.- RESUMEN.

En éste trabajo se ha sintetizado un derivado 1,3-disustituido de la 9-fluorenona, según un procedimiento semejante al descrito por PIRGHAYE y HANSON (47) para la obtención de derivados disustituidos del fluoreno y de la fluorenona, en posición 1,3., y

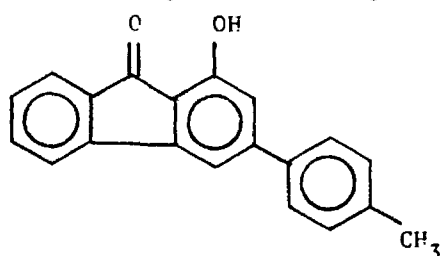
los trabajos de HANSON (16) y (44), para la obtención de ácidos - salicílicos sustituidos en posiciones 4 y 6 por dos nucleos aromáticos.

4.- ESTUDIO DE LOS
DISOLVENTES NO
ACUOSOS.

4.1.- SOLUBILIDAD DEL COMPUESTO PHF.

=====

El compuesto PHF , reactivo complejante, base de éste trabajo experimental y Tesis, presenta la siguiente estructura:



que es no iónica y poco polar, debido a:

no presentar más que un grupo -OH; tres núcleos aromáticos y una alta simetría en su estructura.

Desde un punto de vista teórico, y la experiencia lo ha confirmado, se trata de un compuesto prácticamente insoluble en agua y en medios acuosos; y soluble en disolventes no polares, o que tengan una constante dieléctrica inferior a la del agua. Creemos, pues a pesar de una concienzuda búsqueda nada hemos encontrado, no es aún conocida la polaridad de éste compuesto, dato, que para nuestro trabajo, hubiese sido de sumo interés disponer de él.

Lo expuesto indica que debemos condiderar, por ser un capítulo fundamental en nuestra investigación, algo sobre disolventes no acuosos, para escoger los más adecuados a nuestras pretensiones.

No obstante lo referido, en nuestra preocupación de probar con disolventes acuosos, hemos intentado sulfonar la PHF, habiendo fracasado en nuestros intentos, pues éste compuesto al intentar sulfonarlo, empleando los reactivos: H_2SO_4 ; H_2SO_4/SO_3 ; ---

HSO_3Cl ; etc., a lo que hemos llegado siempre es a la producción - de compuestos poliméricos, inútiles para nuestros fines. Este es - un motivo más y poderoso para que ha continuación consideremos los disolventes no acuosos.

4.2.- RASGOS GENERALES DE LOS DISOLVENTES NO ACUOSOS.

=====

La química de las soluciones en medio acuoso es la más an- - tigua y desarrollada por la sencilla razón de que el disolvente a- - gua por su alta polaridad disuelve tanto los compuestos iónicos co- - mo covalentes polares; por lo cual se considera el disolvente uni- - versal por excelencia. Sobre lo que debemos añadir su abundancia - baratura, alto punto de ebullición, inocuidad para el operador, su tipo de ionización, facilidad para formar compuestos de coordina- - ción etc.; propiedades, en muchos casos opuestas, a la de disolven- - tes no polares o poco polares.

Es conveniente conocer las propiedades y características de los disolventes, para de ellos conseguir su óptima aplicación y u- - tilidad. Por ello en la líneas que siguen nos vamos a ocupar, aun- - que sea brevemente, de los disolventes no acuosos con el fin de se- - leccionarlos desde el punto de vista que a nosotros interesa, para el trabajo experimental que se desarrolla.

La pasada década del 40 al 50 marca un gran auge en la pro- - ducción y utilización de los disolventes no acuosos, en parte debi- - do al desarrollo de la petroquímica, que les hace económicamente - más accesibles, y en parte a las numerosas aplicaciones que de e- - llos se encuentran. Estos disolventes son capaces de disolver sus- - tancias sin presentar reacciones secundarias con los solutos.

Junto con los motivos que ya se han expuesto, hay que considerar el desarrollo de técnicas que permiten las medidas físico-químicas en éstos disolventes y que ha permitido interpretar teóricamente los fenómenos que ocurren en tales disolventes.

4.2.1.- DISOLVENTES NO ACUOSOS Y QUÍMICA ANALÍTICA.-

Desde hace bastantes años, en química analítica, se han utilizado disolventes no acuosos: sulfuro y tetracloruro de carbono; alcoholes, éteres, etc., sin embargo, en los últimos, la disponibilidad de otros muchos de éstos disolventes, ha permitido utilizar, desde un punto de vista analítico, reacciones que se consideraban improbables de realizar. Así se ha modificado por completo el campo de la acidimetría-alcalimetría, formación de complejos, extracciones, separaciones, nuevas valoraciones, etc., etc., lo que ha dado motivo que con frecuencia inusitada aparezcan nuevos métodos analíticos como consecuencia del uso de los disolventes no acuosos.

4.2.2.- CLASIFICACIÓN DE LOS DISOLVENTES NO ACUOSOS.

Existen diversas clasificaciones, pudiéndose citar las siguientes: a) volatilidad; b) por sus propiedades solvatantes (48); c) por su estructura.

La clasificación a) basada en la volatilidad es la menos importante y usada.

La clasificación b) es seguramente la más extendida, estableciéndose dentro de ella dos subgrupos: los disolventes hidrogenados, capaces de formar puentes de hidrógeno, por lo que en ellos los aniones presentan la máxima solvatación inversamente a -

su volumen; y el segundo grupo constituido por disolventes sin hidrógeno (apróticos) o también los que difícilmente construyen -- puentes de hidrógeno, en éste caso los aniones apenas están solvados, tanto menos cuanto menor es su volumen; así el metóxido sódico con disolvente dimetil sulfóxido resulta 10^9 veces más fuerte como base que disuelto en metanol y la adición de aquel a hidróxido sódico acuoso, aún en proporciones incluso moderadas, -- crece su actividad en los indicadores ácido-base y también como -- catalizador básico. En éstos disolventes la solvatación es función de la polarizabilidad del anión, creciente con el volumen. -- En el caso de solvatación de los cationes por los dos subgrupos -- citados de disolventes, las interacciones se originan entre éstos y la parte negativa de los dipolos moleculares del disolvente, en ciertos casos enlaces dador-receptor, en cuya formación las moléculas de disolvente desempeñan el papel de donantes electrónicos; la solvatación más importante se presenta en los disolventes que contienen pares de electrones sin compartir, con la carga bien localizada. Son por ejemplo; agua, amoníaco, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida, etc.; sin embargo la solvatación disminuye cuando la carga negativa se dispersa o apantalla por los sustituyentes de la molécula del disolvente, resonancia o impedimento estérico, es el caso de acetonitrilo, nitrometano, tercbutanol, etc., (49). Resulta evidente la importancia de mezclas constituidas por disolventes próticos y dipolares apróticos (50), como medios de -- reacciones de sustitución, eliminación, hidrólisis, óxido-reducción, etc., en dichos medios la actividad de los aniones crece -- notablemente respecto a la que tienen en disolventes próticos puros, lo que permite por otra parte un crecimiento en la solubili-

dad.

La clasificación *c0* o estructural incluye, como es lógico, el carácter ácido-base de los disolventes. En éstos últimos diremos que los anfipróticos aparecen simultaneamente con carácter -- protofílico y protógeno, en éste caso se incluye el dimetilsulfóxido, aunque su carácter prtógeno sea tan minúsculo que apenas se percibe; otros son los que presentan comportamiento protofílico - y carecen de protógeno, aquí se incluyen las amidas N,N-disusti-- tuidas; hay que considerar que los disolventes incluidos en éste - último apartado disponen de carácter protógeno teórico, pues éste es tan pequeño que por lo que en general sucede es que va acompañado de una degradación molecular (51), por ello no se incluyen - en el grupo de los disolventes anfipróticos. Hemos de considerar- también que sustancias como, benceno; tetracloruro de carbono, -- SO₂ licuado, etc., son otro subgrupo de disolventes que no presen- tan carácter protógeno ni prtófilico.

Así mismo por su índole estructural puede hablarse de di-- solventes moleculares, iónicos (sales fundidas) y metálicos (meta- les fundidos), éstos cada vez más usados y que conducen a resulta- dos del mayor interés.

4.2.3.- REACCIONES QUÍMICAS Y DISOLVENTES NO ACUOSOS.

En las reacciones químicas la actividad del disolvente jue- ga un papel fundamental, aunque muchos autores pretendan reducir- lo simplemente al medio de reacción, así el proceso de disolución no es de índole física, sino que es consecuencia de una serie de- reacciones químicas, fundamentalmente de coordinación, que tienen lugar entre el disolvente y el soluto. Por éste motivo estimamos-

debemos tratar brevemente las reacciones químicas en los disolventes no acuosos, con lo que pretendemos conocer lo que existe en una solución cuando ésta se ha producido y considerar los nuevos equilibrios químicos establecidos.

Como más arriba se exponía las reacciones que tienen lugar en un medio líquido a la temperatura ambiente entre el disolvente y el soluto son de coordinación, que pueden originar o no la formación de iones, siendo éstas un subproducto de las primeras. Por lo tanto consideraremos, en primer lugar, las de coordinación.

Las reacciones de coordinación en una solución y de manera particular con disolventes no acuosos son: ácido-base, de formación de complejos y solvatación. La producción de reacciones de coordinación depende fundamentalmente de la constante dieléctrica del disolvente (ϵ), y son tanto más posibles, generalmente, cuanto mayor es su valor. También cuanto mayor es el valor de ϵ más fácil es la formación de iones. Cuando el valor de ϵ es pequeño los iones se agrupan en pares, pues las interacciones electrostáticas entre los de carga opuesta, se producen en razón inversa al valor de ϵ . La formación de complejos y pares de iones afecta la actividad de los iones en solución, variando su reactividad. La formación de pares de iones se tiene en cuenta en los tratamientos teóricos utilizados en éstos disolventes y así mismo en la consideración de las propiedades químicas. Estos fenómenos tienen relevancia importante cuando el disolvente empleado dispone de constantes dieléctricas por debajo de 30 (52). Este hecho lo tenemos muy en cuenta en el momento de seleccionar los disolventes propuestos y usados en el presente trabajo experimental.

También se ha usado de la comparación entre las constantes

de equilibrio para el mismo sistema en distintos disolventes, siendo uno de ellos debido a BORN (53), que suministra una cierta aproximación para éste hecho. El modelo que utiliza BORN supone esferas rígidas uniformemente cargadas, que representan iones situados en un medio dieléctrico continuo. La entalpia libre eléctrica de una pareja de iones de cargas +e y -e y radio r, en un medio de constante dieléctrica ϵ , se expresa en electrostática elemental por $e^2/\epsilon r$ y la diferencia de entalpia libre de un par de iones en dos medios de constantes dieléctricas distintas es:

$$\Delta G = e^2/r (1/\epsilon_1 - 1/\epsilon_2)$$

que es la ecuación de BORN. Cuando se aplica al caso del agua, al dimetilsulfóxido y a la N,N-dimetilformamida, de constantes dieléctricas respectivas 78, 48,9 y 36,7 y se le asigna a r el razonable valor de 2×10^{-8} cm, aparece que ΔG en el caso de la N,N-dimetilformamida tiene un valor de $-2,3 \times 10^{-13}$ erg por molécula y para el dimetilsulfóxido $-1,21 \times 10^{-13}$ erg; lo que equivale a -3316 y 1745 cal/molécula-gramo. La relación entre la constante de equilibrio en agua y dimetilsulfóxido o en agua y en N,N-dimetilformamida es $e^{-\Delta G/RT}$, que son del orden de 3.10 y 4.10^2 respectivamente, esto supone un valor aproximado de los datos experimentales, casi cualitativo.

Es importante considerar, así mismo, el papel fundamental del disolvente en el comportamiento de un sistema ácido-base. La fuerza de un ácido o de una base, no sólo depende de sus características, sino también del disolvente utilizado para concentraciones equivalentes; lo que quiere decir que el disolvente influye en que el ácido o la base se ionice más o menos. Por lo tanto con

determinados disolventes un ácido o una base pueden actuar como "superácidos o superbases".

Otra cuestión en cuanto a los disolventes es que el potencial oxido-reductor de un sistema es influido por aquel, cuestión de interés teórico-práctico de tanta importancia como las propiedades ácido-base que acabamos de mencionar. Por eso cuando se establece una serie potencial de sistemas re-dox, hay que mencionar el disolvente con que se opera. Exactamente igual que con las propiedades ácido-base, el potencial re-dox de un sistema se puede exaltar o disminuir mediante el uso del disolvente adecuado.

Todo lo dicho en cuanto a propiedades ácido-base y re-dox en los sistemas, es función del disolvente, es decir, de su constante dieléctrica o polaridad, así como de su capacidad solvatante.

S. - ESTUDIO DE LOS -
DISOLVENTES N,N-DI-
METILFORMAMIDA Y-
DIMETILSULFOXIDO.

Se estudian las propiedades físi-
cas y químicas de los disolventes DMF
(N,N-dimetilformamida) y DMSO (dimetil-
sulfoxido); tanto desde el punto de -
vista físico como la posibilidad de -
formación de complejos en tales medios.
y las condiciones en que tienen lugar.

Hemos realizado un estudio detallado y exhaustivo de las propiedades que afectan al uso de disolventes para los fines de éste trabajo experimental; por lo que hemos llegado a la conclusión que el DMSO y la DMF son los más apropiados por:

- a) ser líquidos incoloros y altamente estables en las condiciones ambientales.
- b) presentar puntos de ebullición elevados, con lo que disponemos de un amplio campo de temperaturas de trabajo.
- c) ser poco volátiles, con lo que se evitan pérdidas de disolvente y posibles variaciones en la concentración.
- d) densidad bastante fija con la temperatura, con lo que se consigue permanencia en las concentraciones.
- e) constantes dieléctricas suficientemente elevadas (gran solubilidad de las sales y escasa formación de pares de iones).
- f) estos disolventes prácticamente no presentan absorción en la zona de trabajo.
- g) estabilidad térmica buena, lo que evita se produzcan reacciones no deseables.
- h) tratarse de sistemas re-dox estables en las condiciones ambientales.
- i) aumento en la actividad aniónica por ser disolventes de pequeña capacidad solvatante.

j) toxicidad no muy elevada.

k) temperaturas de autoencendido elevadas, lo que evita-
riesgos en el trabajo.

5.1.- PROPIEDADES FISICAS DEL DMSO Y LA DMF.

=====

5.1.1.- Propiedades generales.

Ambos, DMF y DMSO, son líquidos a la temperatura ambiente, incoloros y altamente estables. Con DMF se puede trabajar entre -61°C, p.f., y 153°C, p.e. Respecto al DMSO desde 18,4°C, p.f., a 189°C, p.eb. Intervalos de trabajo extensos.

Los cuadros 1. y 2. recogen gran parte de las propiedades físicas del DMSO y de la DMF.

PESO MOLECULAR	73.10
DENSIDAD (D_4^{20})	0.9493
INDICE DE REAFRACCION (n_D^{20})	1.4280
DENSIDAD DEL VAPOR(aire=1)	2.51
LIMITE DE EXPLOSIVIDAD EN % DE VOLUMEN EN EL AIRE:	
Límite inferior	2,2 a 100°C
Límite superior	15.2 a 100°C
TEMPERATURA DE INFLAMABILIDAD	67°C
TENSION SUPERFICIAL (25°C)	35,2 dinas/cm
TEMPERATURA DE AUTO-IGNICION	445°C

Cuadro 1. Algunas propiedades físicas de la DMF (54), (55) y (56)

La DMF es un líquido muy poco viscoso, de olor leve pero poco agradable. Es miscible con el agua y con la mayor parte de los disolventes orgánicos, es capaz de disolver un gran número -

de resinas naturales y artificiales, sales minerales, etc. Es moderadamente inflamable y puede formar mezclas explosivas con el aire.

PESO MOLECULAR	78.13
DENSIDAD (D_4^{20})	1.10
TENSION SUPERFICIAL	43 dinas/cm
TEMPERATURA DE INFLAMABILIDAD	95°C
VISCOSIDAD (25°C)	1.98 cp
INDICE DE REFRACCION (n_D^{20})	1.478
CALOR ESPECIFICO (29.4°C)	1.96 J/g/°C
CALOR DE FUSION (18.48°C)	83.60 J/g
TEMPERATURA DE AUTOIGNICION	300-302 °C
CALOR DE VAPORIZACION (189°C)	677,16 J/g
CALOR DE COMBUSTION (25°C)	25289 J/g
CONSTANTE CRIOSCOPIA	4.6
CONDUCTIVIDAD (20°C)	$3 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

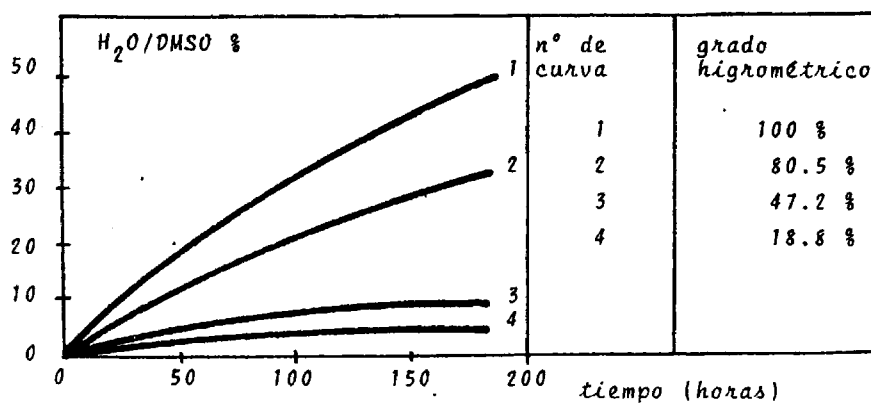
Cuadro 2. Algunas propiedades físicas del DMSO. (57)

El DMSO es un líquido poco viscoso e inodoro, muy poco tóxico y poco inflamable; no obstante conviene evitar los puntos calientes. Es miscible con el agua y con muchos disolventes orgánicos, siendo capaz de disolver numerosos compuestos tanto orgánicos como inorgánicos.

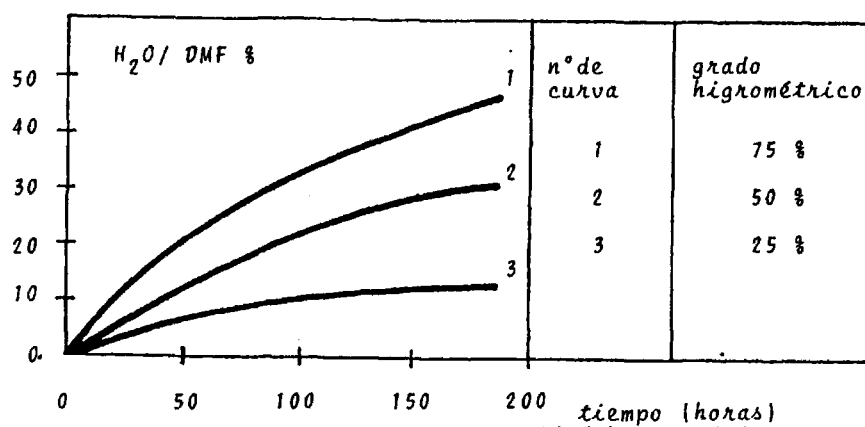
5.1.2.- Higroscopicidad.

Como consecuencia de sus bajas tensiones de vapor tanto la DMF como el DMSO son sustancias fuertemente higroscópicas, por lo que en contacto con la atmósfera toman agua. Por ello es aconsejable tomar las debidas precauciones para evitar la presencia de agua en el medio. Hemos mantenido el DMSO y la DMF -previa purificación- en atmósfera de nitrógeno.

Las gráficas que siguen resumen y evidencian la propiedad de referencia.



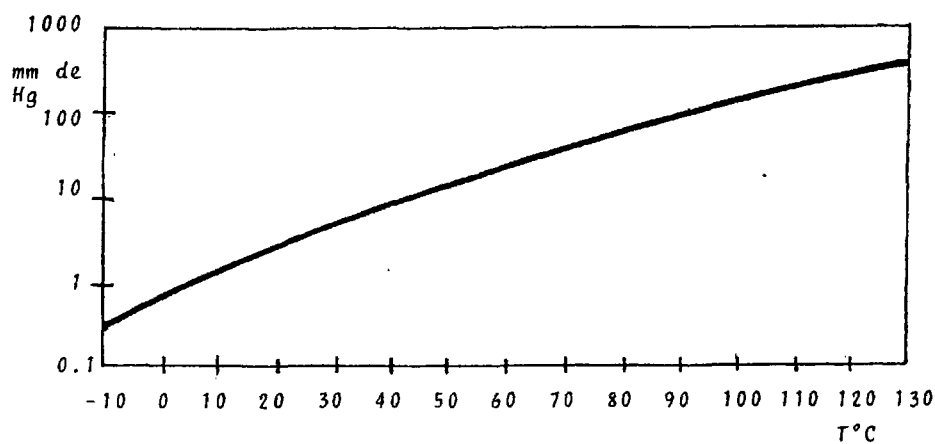
Gráfica 1. Capacidad higroscópica del DMSO.



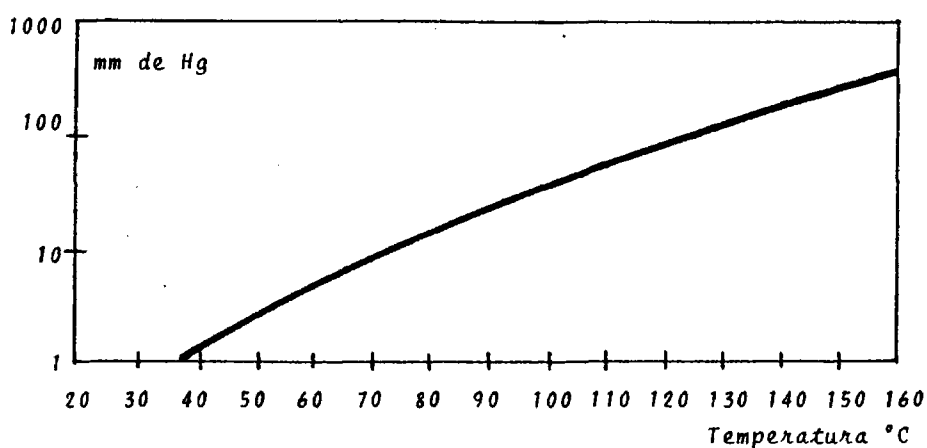
Gráfica 2. Capacidad higroscópica de la DMF.

5.1.3.- Volatilidad.

Las gráficas 3 y 4 muestran las tensiones de vapor del -- DMSO y de la DMF, lo que prueba no ser necesario precauciones excesivas al respecto cuando se trabajan y manejan a la temperatura ambiente.



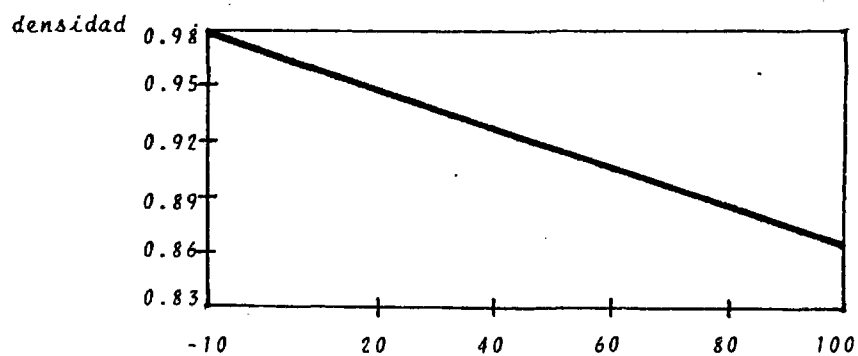
Gráfica 3. Tensión de vapor de la DMF en función de la temperatura.



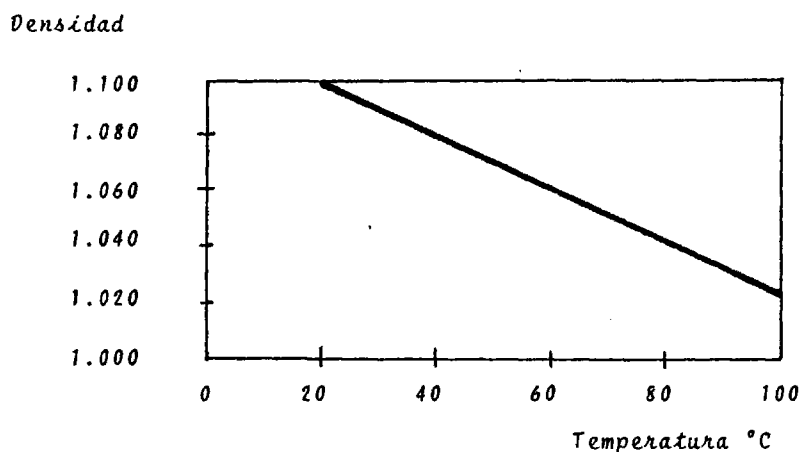
Gráfica 4. Tensión de vapor del DMSO en función de la temperatura.

5.1.4.- Densidad.

La variación de la densidad del DMSO y de la DMF con la temperatura se refleja en las gráficas 5 y 6. Lo que nos informa de no ser necesario usar de ningún factor de corrección con éstos disolventes a las temperaturas de trabajo.



Gráfica 5. Densidad de la DMF en función de la temperatura.



Gráfica 6. Densidad del DMSO en función de la temperatura.

5.1.5.- Momentos dipolares y constantes dieléctricas.

Tanto DMSO como DMF presentan elevados momentos dipolares y constantes dieléctricas, por lo que son excelentes disolventes, tanto de compuestos polares como polarizables. El DMSO es el que presenta más exaltadas dichas cualidades.

Resulta al consultar la bibliografía que la constante dieléctrica que aparece para la DMF no es la misma para todos los autores, pues está comprendida entre los valores 36.7 (58) y 38.7 (59), dos unidades de diferencia, ocurriendo lo mismo para el momento dipolar, arrojando un valor medio de 3.5 D (59) y (60). En cuanto al DMSO la constante dieléctrica varía entre 46.5 (61) hasta 48.9 (58) y el momento dipolar arroja un valor medio de 4.2 D (57).

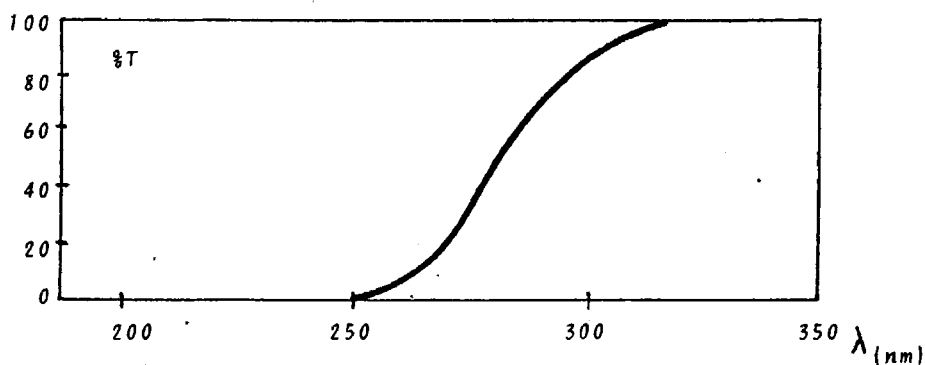
Aunque no podamos conocer con alguna exactitud el momento-

dipolar y constante dieléctrica de los dos disolventes en cuestión; si podemos decir, que son útiles para el trabajo que hemos desarrollado por ser, indudablemente, valores muy altos.

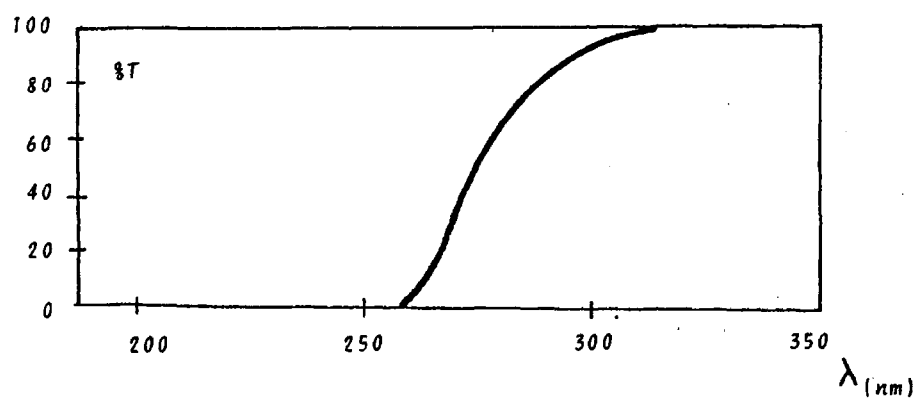
5.1.6.- Espectros de U.V-Visible del DMSO y de la DMF.

Los espectros de ambos presentan absorción en el U.V. hasta una zona próxima al visible, por lo que su zona útil es limitada, - pues sólo permiten trabajar por encima de 340 nm. También los dos - presentan un gran crecimiento de la transmitancia entre 270 y 300 - nm.

Seguidamente se exponen los espectros U.V.-Visibles de la - DMF y del DMSO, que nosotros hemos comprobado. Se utilizó agua como referencia y cubetas de 1 cm de paso óptico, todo lo cual justifica que el presente trabajo de investigación se haga exclusivamente con ambos disolventes.



Gráfica 7. Espectro U.V.-Visible de la DMF.

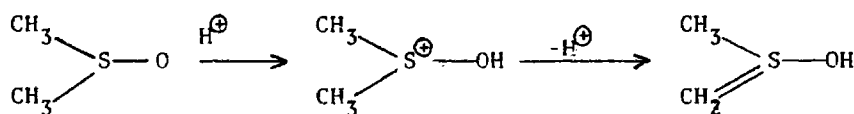


Gráfica 8. Espectro U.V.-Visible del DMSO.

5.2.- PROPIEDADES QUIMICAS DEL DMSO Y DE LA DMF.

5.2.1.- Estabilidad térmica.

La DMF es, en el medio ambiente usada, estable; sin embargo, por encima de 350°C se descompone en dimetilamina y óxido de carbono (62). El DMSO es menos estable que la DMF, pues por encima de 140°C se degrada ligeramente, degradación que se acelera mucho por encima de su punto de ebullición (63). Entre los productos de descomposición aparecen aparte de otros los siguientes: metilmercaptano, formaldehído, dimetilsulfona, sulfuro de dimetilo, etc. Si la elevación de temperatura se realiza en medio ácido la descomposición se acelera, retardandola la presencia de bases, lo que se muestra en el esquema 8 que sigue:



Esquema 8. Mecanismo de degradación del DMSO en medio ácido.

Esta cuestión es importante por afectar al calculo de las constantes de acidez por el método que seguimos. Se pália éste hecho haciendo rapidamente las medidas y a la temperatura ambiente.

5.2.2.-Propiedades re-dox de la DMF y del DMSO.

Los pares Ferroceno/ferricinio⁺ y Hg-Rb/Rb⁺, se han utili-

zado para establecer la correspondencia aproximada entre las zonas de potenciales re-dox accesibles en varios disolventes y comparandolas con las zonas correspondientes de los medios acuosos.

El DMSO y la DMF permiten disponer de medios más reductores que cuando se emplea el agua. Las reducciones enérgicas, irrealizables en medio acuoso, por ejemplo, la reducción por la acción de los metales alcalinos, son posibles en éstos medios. La zona de potenciales accesibles en éstos disolventes respecto al agua consta en la figura 1.

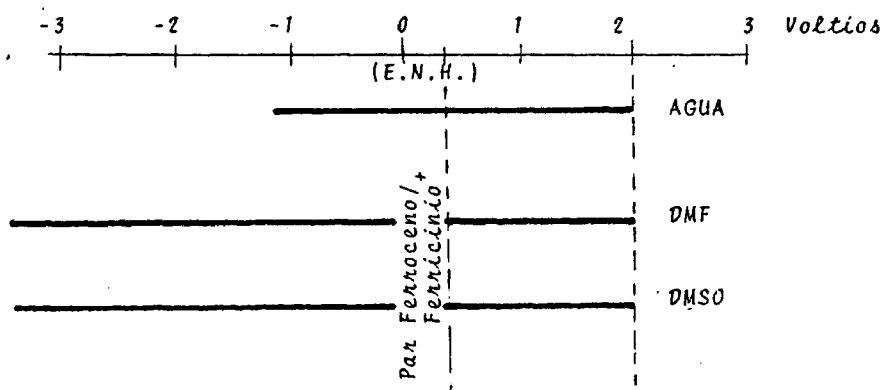


Figura 1. Zonas de potenciales accesibles en DMF y DMSO.

Los reductores poderosos reducen al DMSO y a la DMF en frío. Esta reacción se usa para la determinación cuantitativa de ellos. En el caso del DMSO se ha valorado reduciendolo con Sn(II) y Ti(III) (64) y (65).

Los oxidantes fuertes reaccionan violentamente con la DMF

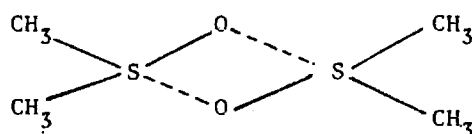
y el DMSO. Así su oxidación se hace fácilmente: por agua oxigenada, ácido nítrico, permanganato, ozono, (66) y (67) etc. Así la oxidación de la DMF con dicromato y la valoración del exceso de éste permite su determinación (68). Los cationes que complejamos en nuestro trabajo no provocan tal tipo de reacciones con los disolventes.

Como quiera que el potencial de reducción del sistema crece con la fuerza donante del disolvente, resulta que es mayor en el caso del DMSO (69).

5.2.3.- Estructura de los disolventes DMSO y DMF.

La molécula de DMF, a diferencia de las amidas sin sustituir, no poseen hidrógenos sobre el nitrógeno amídico, por lo que por no formarse puentes de hidrógeno no están asociadas. Sin embargo, MATTHIAS (59) estima que es muy posible que la DMF pueda formar asociaciones flojas entre sus moléculas, por participar en los puentes el hidrógeno del grupo formilo.

Por el contrario el DMSO, es un producto asociado en forma de cadena cíclica de acuerdo con los trabajos de SCHLAFFER (70) - JACOB y otros (71) y LINDBERG y otros (72). Incluso en solución bencénica concentrada (1.49 M) se ha propuesto (73) una estructura dímera cíclica como:

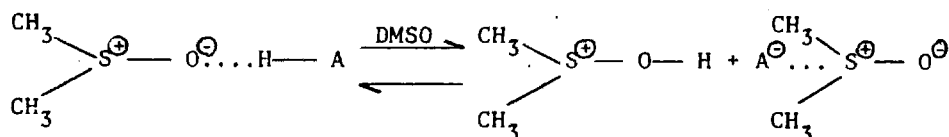


por lo que, en conjunto, el DMSO parece estar constituido por una

mezcla de equilibrio entre formas dimeras y poliméricas cíclicas.

5.2.4.- Propiedades ácido-base de la DMF y el DMSO.

Ambos son sistemas electrodadores y por eso se comportan - generalmente como bases débiles. Además ambos son débiles dadores de protones, con la diferenciación de que la DMF se descompone, - mientras que el DMSO, aún no descomponiéndose, actúa como un ácido extraordinariamente débil. Los cationes disueltos en éstos disolventes se solvatan intensamente, pero con los aniones lo hacen muy débilmente, por ello, se comportan como bases mucho más fuertes. Cuanto mayor sea el anión mayor es su solvatación, digamos, cuanto más polarizables sean; en éste sentido BREANT y otros (74) han probado que en DMF el yoduro de hidrógeno disuelto se comporta respecto al cloruro de hidrógeno como ácido más fuerte. Se da la circunstancia que los ácidos minerales considerados como fuertes no están completamente ionizados en éstos disolventes, así el pK_a del ácido sulfúrico en DMSO tiene un valor de 1.43 (75), lo - que se cree debido, en parte, a la pequeña constante dieléctrica del DMSO respecto con el agua. Es una cuestión importante el contraste entre la incapacidad del DMSO para estabilizar la base conjugada del H_2SO_4 respecto a la capacidad que presenta para estabilizar el ácido no ionizado, lo que justifica la disminución en la ionización del mencionado ácido. Puede visualizarse ésta situación en el esquema 9. que sigue:



Esquema 9. Mecanismo de disolución de un ácido protónico en DMSO.

ya sabemos que si se tratase del disolvente agua éste actuaría de dador y receptor de puentes de hidrógeno.

Según COURTOT-COUPÉZ y MADEC (76) se admite que los aniones orgánicos muy voluminosos, por ej.: tetrafenilborato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{B}_4^-$) están ligeramente más solvatados en los dos disolventes que en agua, aumentando al aumentar la resonancia de los mismos. Sin embargo, los aniones del tipo benzoato en éstos disolventes se solvatan menos que en el agua (77). Es por ello por lo que el efecto disolvente tiene una influencia muy marcada sobre la cuantía de la constante de equilibrio, ya que no sólo va a depender de la basicidad relativa, sino también de la capacidad de solvatación de las especies iónicas producto de la reacción, además de las variaciones de entropía que acompañan a los fenómenos de solvatación y que dependen del grado de estructuración del disolvente.

Existen trabajos que han permitido llegar a la conclusión que tanto los ácidos carboxílicos como los fenoles son menos ácidos en DMF y DMSO comparados con el disolvente agua.

A continuación se presenta el cuadro 3. que registra valores de pKs de ácidos carboxílicos y fenoles, donde se aprecia que la acidez decrece aún más en DMF. Estos valores presentados se --

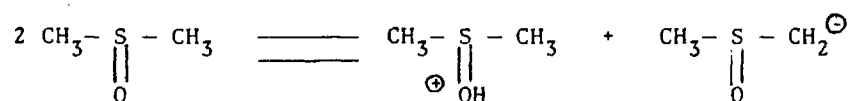
han obtenido de varios trabajos (78) a (82).

ACIDO	(ΔpK^d) DMF DMSO
2,6-dinitro-fenol	1.0
2,6-dinitro-4-clorofenol	1.2
2,4-dinitro-fenol	1.1
Acido salicílico	1.4
3,5-dinitro-benzóico	1.5
3,5-dinitro-fenol	0.7
Acido benzóico	1.1

Cuadro 3. Comparación de algunos valores de pKs de ácidos carboxílicos y fenoles en DMF y DMSO.

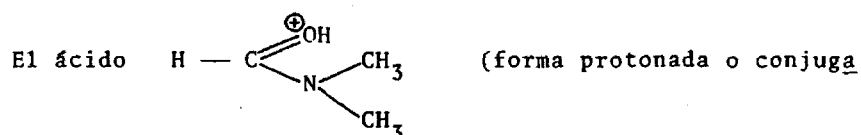
Observando dichos valores hay que tener en cuenta que la DMF es una base ligeramente algo más débil que el DMSO y dentro del intervalo encontrado en ambos disolventes se encuentra el pKa de la PHF protagonista de éste trabajo.

El DMSO se autoprotoliza según:



con un valor de pKs = 33.3 (83). Así, para un par conjugado en éste disolvente los valores de $\log 1/(\text{H}^+) < 1/2 \text{ pKs}$ definen los medios ácidos y los valores de $\log 1/(\text{H}^+) > 1/2 \text{ pKs}$ definen los

básicos. Por el contrario en la DMF, carente de protofilidad, los ácidos solutos se ionizan más o menos; pero las bases disueltas no experimentan protólisis alguna; en consecuencia, existen ácidos fuertes, pero no existen bases fuertes, puesto que el disolvente no posee forma básica conjugada, un par ácido base se puede caracterizar mediante su constante de acidez, pero ya no existe la de basicidad pK_B , en éste disolvente la escala de $\log 1/(H^+)$ es ilimitada, en principio, en la zona de los medios básicos, puesto que no existe neutralidad.



da de la DMF) es el más fuerte que puede existir, pero no existe límite para la fuerza básica impuesta en el disolvente, el $\log 1/(H^+)$ de una solución que no contiene ácido alguno, es decir, el disolvente puro y las disoluciones de bases puras es indeterminado.

En la figura 2. se representan las escalas de $\log 1/(H^+)$ permitidas en estos disolventes en comparación con el agua:

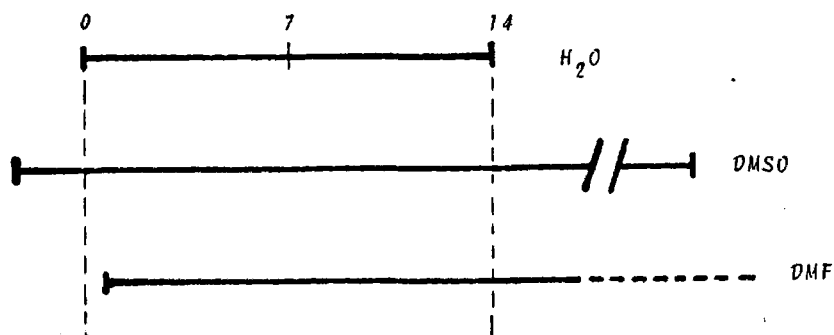
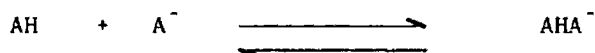


Figura 2. Valores de $\log 1/(H^+)$ para los disolventes DMSO y DMF en comparación con el agua.

Se han descrito, en los dos disolventes, asociaciones del tipo que siguen:



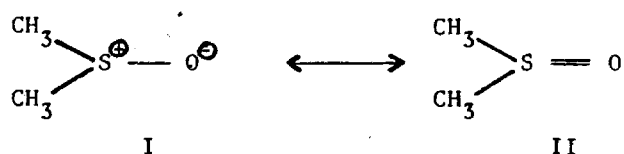
Éstas asociaciones, según KOLTHOFF (84), tienen importancia relativa en ellos, sin embargo, los trabajos tanto de Mc CALLUM y otros (75), así como los de MATTHEWS (85) han puesto de manifiesto que estos tipos de asociaciones, no deben ser considerados --- cuando se utilizan soluciones diluidas (inferiores a 10^{-2}M), lo --- que también sucede entre aniones orgánicos voluminosos con cationes. Como consecuencia de todo lo anterior, en nuestro trabajo --- no deberá tenerse en cuenta éstos fenómenos a consecuencia de la --- magnitud de las concentraciones empleadas.

5.2.5.- Propiedades solvatantes.

Existen numerosos trabajos que muestran los poderes del -- DMSO y de la DMF como disolventes tanto de productos inorgánicos-- como de sustancias orgánicas polares o polarizables. Los dos tie-- nen la categoría de disolventes apróticos (el DMSO con alguna li-- mitación) es decir, no dan uniones estables con los aniones a tra-- vés de sus hidrógenos. La presencia de dobletes electrónicos en -- el átomo de oxígeno es el responsable, en ambos disolventes, de -- importantes fenómenos de solvatación de los cationes, en contra -- de que los aniones se solvatan poco.

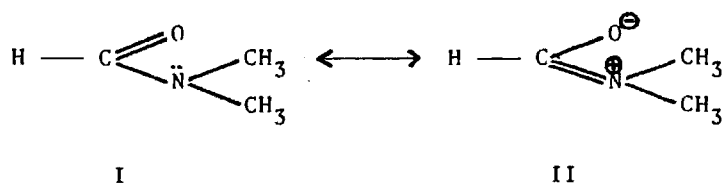
Las estructuras resonantes del DMSO y DMF explican sus ca-- pacidades para la solvatación a causa de su átomo de oxígeno. De-- acuerdo con ello el DMSO se puede representar mediante las siguien

tes estructuras límites:



Se ha probado que la estructura I es más probable para el DMSO - que para otros análogos, en los que se pueda considerar éste tipo de resonancia, las notas bibliográficas del (86) al (90) consideran éste hecho. Se puede deducir que el DMSO, como lo ha hecho EILEEN (91) mediante estudios con cationes de elementos de transición, coordina por el átomo de oxígeno debido a la densidad de carga negativa.

La DMF dispone su átomo de nitrógeno de dos grupos metilo, lo que origina un fuerte impedimento estérico respecto a la entrada de un ligando sobre el nitrógeno. Este disolvente según CHATTOPADHAY (92), coordina a los cationes mediante el átomo de oxígeno. Así mismo se puede explicar ayudandose de la existencia de formas límites para la DMF según lo siguiente:



lo que establece que sobre el oxígeno existe una carga parcial negativa y sobre el nitrógeno positiva. KUTZENNIGG y otros (1962) - han puesto de manifiesto el que las amidas N,N-disustituidas se -

se protonan precisamente sobre el átomo de oxígeno. La existencia de las formas resonantes que hemos descrito es precisamente lo -- que hace que el recubrimiento del par de electrones no comparti-- dos del átomo de nitrógeno, en un orbital p , con el otro orbital- p del carbono carbonílico, establezca la forma plana del nitróge- no. Este hecho se ha confirmado experimentalmente mediante los es pectros de R.M.N. del hidrógeno en la DMF. A la temperatura am--- biente se presentan dos señales, una para cada metilo; ello está- de acuerdo con un cierto carácter de doble enlace entre el nitró- geno y el átomo de carbono carbonílico, pues los dos orbitales p - (del carbono y del nitrógeno) son paralelos, que justifica la des localización electrónica.



cada grupo metilo dispone de ambientes electrónicos distintos, u- no cis y otro trans respecto al átomo de hidrógeno, $\delta = 2.97$ para- el primero y $\delta = 2.88$ para el segundo. Se debe a que a temperatu- ra ambiente la velocidad de rotación alrededor del enlace carbo-- no-nitrógeno es lo bastante lenta para que no se equivalgan los - metilos. Cuando la temperatura se eleva la rotación se va hacien- do más rápida por lo que por encima de 111°C los dos picos del es pectro se funden en una señal ancha; pues se promedian en la mis- ma cuantía los ambientes de los dos metilos a causa de disminuir- la barrera rotacional.

Las reacciones en soluciones no acuosas ponen en evidencia la importancia del concepto de solvatación que da cuenta de las -

interacciones específicas que pueden existir entre las especies disueltas y los disolventes. Por eso VOLKOVA y otros (93) han investigado sobre la cinética de formación de complejos entre el ácido clorofílico y sales cúpricas y zincicas disueltas en DMSO u sando de técnicas espectrofotométricas y dan cuenta de que la reacción entre el ácido y el catión cúprico se inhibe por la presencia de DMSO.

En la DMF y el DMSO, a diferencia de los disolventes altamente estructurados, es suficiente, para explicar la energía de solvatación, considerar solo la primera esfera de coordinación ; ésto lo han establecido ABRAHAM y LISZI (94), lo que es una ligera variante de lo anteriormente postulado por PARKER y otros - (95) quienes establecieron que la contribución de una segunda esfera de coordinación, en el caso de la DMF y DMSO, es mucho menor que en el caso de disolventes altamente estructurados formadores de puentes de hidrógeno. El DMSO y la DMF constituyen con los cationes una primera esfera de coordinación, generalmente, de seis moléculas (96), en una coordinación octaédrica (97). No obstante no todos los cationes están por igual solvatados y, en general, ésta solvatación es tanto mayor cuanto mayores son (98). Esto se puede explicar por el número de moléculas que pueden rodear al catión cuando su tamaño crece.

La solvatación de los cationes es de mayor importancia en el DMSO que en la DMF, con los aniones sucede lo contrario (124) y (99) - que están más fuertemente solvatados en DMF que en DMSO. Se explica en base a la protección mayor que tiene la carga positiva sobre el átomo de azufre a causa de la estructura tetraédrica de ésta molécula (100). La carga positiva sobre el átomo de nitrógeno

aún estando también protegida, lo está menos a causa de la planaridad de los grupos metilo con respecto al nitrógeno.

5.2.6.- Otros aspectos de los disolventes DMF y DMSO.

El uso de la DMF y del DMSO es cómodo por su seguridad y débil volatilidad, unas 2000 veces menor que el éter etílico. Ya hemos informado antes que los dos disolventes, a causa de sus elevadas constantes dieléctricas, son capaces de disolver materiales orgánicos e inorgánicos. Por estar poco estructurados pueden disolver sustancias incapaces de romper la estructura del agua y, por ello, ser insoluble en medios acuosos. Solo las sustancias no polares son insolubles en éstos medios. Por el contrario las moléculas polarizables son solubles en ellos, creciendo la solubilidad con la polarizabilidad de las mismas; es el caso de moléculas con enlaces múltiples conjugados. En los compuestos aromáticos es posible que se formen complejos π , lo que supone un cierto poder electrofílico del átomo de azufre y el de nitrógeno. Los compuestos iónicos se disuelven en DMF y DMSO; en algunos casos se creyó que algunas de éstas sustancias eran insolubles, ocurriendo realmente que el equilibrio no se alcanza hasta transcurridas varias horas y manteniendo agitación, así aparece una buena solubilidad y una disociación completa, como es el caso del estudio realizado por SEARS(101) con el ioduro potásico.

Se expone seguidamente los cuadros 4 y 5, referentes a las solubilidades de algunas sales minerales para el DMSO y la DMF, verificandose que las sustancias que son capaces de disolver ambos son muy parecidas.

GRUPO I.- Sustancias cuya solubilidad en DMSO es mayor de 20 grs por 100 grs de disolvente.

DICROMATO AMONICO	ACETATO DE MERCURIO(II)
NITRATO AMONICO	BROMURO DE MERCURIO(II)
TIOCIANATO AMONICO	CLORURO DE MERCURIO(II)
NITRATO DE PLATA	IODURO DE MERCURIO(II)
ACETATO DE CADMIO	CLORURO DE NIQUEL
CLORURO DE CADMIO	IODURO DE NIQUEL
IODURO DE CADMIO	NITRATO DE PLOMO
DICROMATO DE CALCIO.	IODURO POTASICO
NITRATO DE CALCIO	TIOCIANATO POTASICO
CLORURO DE COBALTO(II)	IODURO DE SODIO
CLORURO DE ESTAÑO(II)	NITRATO DE SODIO
CLORURO DE HIERRO(II)	NITRATO DE TORIO
CLORURO DE HIERRO(III)	NITRATO DE URANIO
NITRATO DE MAGNESIO	ACETATO DE ZINC
CLORURO DE MANGANESO	NITRATO DE ZINC

GRUPO II.- Sustancias cuya solubilidad en DMSO está comprendida entre 10 y 20 grs por 100 grs de disolvente.

BORATO AMONICO	CLORURO DE PLOMO
NITRATO DE BERILIO	NITRATO DE POTASIO
DICROMATO DE LITIO	DICROMATO DE SODIO
NITRATO DE LITIO	CLORURO DE ESTRONCIO
NITRATO DE MANGANESO	

GRUPO III.- Sustancias cuya solubilidad en DMSO está comprendida entre 1 y 10 grs por 100 grs de disolvente.

CARBONATO AMONICO	CLORURO DE PLOMO
CROMATO AMONICO	NITRATO DE POTASIO
NITRATO DE BARIO	DICROMATO DE SODIO
CLORURO DE CALCIO	NITRITO SODICO
IODURO DE COBRE(I)	TIOCIANATO DE SODIO
BROMURO DE COBRE(II)	SULFATO DE SODIO
NITRATO DE HIERRO(III)	CLORURO DE MAGNESIO
HEXACLORURO DE WOLFRAMIO	BROMURO DE MOLIBDENO
CLORURO POTASICO	

Cuadro 4. Solubilidad de algunas sustancias en DMSO.

GRUPO I.- Sustancias cuya solubilidad en DMF es mayor de 20 grs por 100 grs de disolvente.

NITRATO AMONICO	CLORURO DE MERCURIO(II)
CLORURO DE CROMO(III)	iodo
TIOCIANATO SODICO	CLORURO FERRICO
IODURO POTASICO	

GRUPO II.- Sustancias cuya solubilidad en DMF está comprendida entre 10 y 20 grs por 100 grs de disolvente.

NITRATO DE ALUMINIO	DICROMATO SODICO
NITRATO DE COBALTO(II)	IODURO SODICO
NITRATO DE CADMIO	NITRATO SODICO
NITRATO DE CALCIO	CLORURO DE ESTANO(II)
NITRATO DE COBRE(II)	CLORURO DE ZINC
CLORURO DE COBRE(II)	CLORURO DE MANGANESO(II)
TIOCIANATO POTASICO	NITRATO DE NIQUEL(II)
PERMANGANATO POTASICO	

GRUPO III.- Sustancias cuya solubilidad en DMF está comprendida entre 1 y 10 grs por 100 grs de disolvente.

CLORURO DE PLATA	FERRICIANURO POTASICO
BROMURO DE PLATA	CLORURO SODICO
IODURO DE PLATA	CIANURO SODICO
FLUORURO CALCICO	FOSFATO SODICO
CLORURO POTASICO	CLORURO AMONICO
CIANURO POTASICO	AZUFRE
SULFATO DE HIERRO(III)	NITRATO DE HIERRO(III)

Cuadro 5. Solubilidad de algunas sustancias en DMF.

Se aprecia como la mayoría de los cationes se solubilizan en los disolventes; en general, la solubilidad es mayor, para un mismo catión, en DMSO que en DMF. Por éste motivo a lo largo del trabajo que presentamos, siempre que se nos ha permitido, hemos utilizado los nitratos, por ser sales muy asequibles y presentar casi siempre una máxima solubilidad.

5.2.7.- Formación de complejos en disolventes apróticos.

La formación de complejos entre los iones metálicos y un ligando ocurren en competición con reacciones de solvatación. Los ligandos, en disolventes próticos, están intensamente solvatados a causa de puentes de hidrógeno, lo cual no sucede en la formación de complejos en disolventes apróticos. La estabilidad de los complejos formados es mayor en disolventes apróticos. También se ha indicado que en medios mezcla, de apróticos y agua, una disminución en la polaridad de los medios, en cuyo seno se forman los complejos, aumenta su estabilidad (102). Este hecho es evidente al estudiar complejos en los que el anión está pobremente solvatado a causa de su pequeño volumen, éste es el caso de la formación de fluorocomplejos del grupo iii a debida a KUZNETSOV (103) en DMSO, o los complejos entre halógenos y cationes Zn, Cd y Hg bivalentes, realizados también en DMSO (104). Esto se debe a que los factores entálpicos son en la mayoría de los casos favorables a la formación de complejos. Sin embargo, cuando se trata de ligandos de gran volumen como la fenantrolina (105) o la 4-fenil-piridina (106), ligandos estos en los que la solvatación es considerable, los cambios entálpicos en muchos casos no son suficientes para justificar la alta estabilidad de los --

compuestos, y unicamente se pueden explicar en función de los cambios de entropía. Estos son mucho más favorables en los disolventes DMF y DMSO, por ser éstos menos estructurados que el agua. Es necesario resaltar que la influencia de la entropía y de la entalpía siguen, en la mayoría de los casos, modelos muy complicados, -lejanos a éste trabajo de índole cualitativa.

La formación de la esfera interna compleja incluye una competencia entre el disolvente y el ligando por los sitios de coordinación del receptor. Los aceptores e incluso los ligandos se desolvatan, por lo que existe una competición entre el disolvente y el receptor. Es evidente que los complejos acostumbran a ser más estables para las débiles solvataciones de el receptor y del ligando. Sin embargo, en cierta medida, el efecto de estos cambios se compensan por otros simultáneos en la solvatación de los complejos formados. Las modificaciones en los resultados de la entalpía también se influyen por las diferencias en el trabajo electrostático requerido cuando los complejos se forman en disolventes de distintas constantes dieléctricas. En la mayoría de los casos los efectos de entropía compensan las variaciones de entalpía pudiéndose interpretar lo sucedido de la siguiente manera: en agua la desolvatación origina una estructura de hidrato y por tanto existe una pequeña ganancia de entropía, mientras que en el caso de la DMF y el DMSO la descoordinación de moléculas un disolvente mucho menos estructurado, aumentando grandemente la entropía. La formación de complejos significa una desolvatación; de esta manera se compensan y se superan los cambios desfavorables de entalpía.

Cuando se estudia la formación de complejos en DMF y DMSO deben considerarse dos cuestiones importantes: la primera de ellas descrita por MIHALY (107), es la posible formación lenta de los complejos que puede acelerarse por adición de iones o por métodos físicos; en el segundo se hace referencia al trabajo publicado por VENEZKY (108) que recomienda precaución en el uso del DMSO como disolvente en procesos analíticos, pues éste disolvente se considera como uno aprótico. No obstante el autor citado afirma, siguiendo los trabajos de FOK (109), que pueden existir reacciones entre el DMSO y solutos, aunque muy lentas, el grado en que tienen lugar estas reacciones se miden por experimentos crioscópicos y el autor propone también que se debe realizar el estudio de éstos solutos en el disolvente previa a la utilización del mismo. No hemos podido encontrar, en la bibliografía por nosotros consultada, cosa parecida respecto a la DMF, por ello, más adelante hemos estudiado la estabilidad de la PHF en ambos disolventes.

5.2.8.- Purificación de disolventes.

A continuación los procedimientos que nos ha proporcionado la bibliografía y los que hemos elegido.

5.2.8.1.- Exposición de los métodos para la purificación de la DMF.

La purificación de ésta sustancia se verifica en dos sentidos: el primero eliminando el contenido en agua y el segundo las posibles impurezas ácidas, fundamentalmente el ácido fórmico. La eliminación de agua se hace, en la mayoría de los casos, mediante deshidratantes químicos, p.ej.: RASTOGI (110) lo hace mediante tratamiento con ácido de calcio recientemente calentado y durante 24-

horas, luego se decanta y se destila a vacío. Un tratamiento similar al anterior pero con óxido de bario es empleado por ALLEN y GEDDES (111), mientras que LIEBER (112) usa el hidruro de calcio. Entre otros compuestos utilizados a tal fin se recomienda: el pentóxido de fósforo, carbonato sódico anhidro, sulfato sódico anhidro etc. Hay autores que recomiendan la silica-gel con excelentes resultados (113).. Para eliminar la impurezas ácidas la bibliografía indica una serie de procesos, citandose para la DMF los siguientes: el uso de una resina cambiadora en su forma hidrofílica y seguida de una destilación a vacío (114). Otro ha sido la destilación a vacío sobre ácido pícrico anhidro (250 mgs/l disolvente), recogiendo la fracción intermedia (115).; TOSHIO (116) trata el disolvente con solución alcohólica de hidróxido sódico o potásico destilando después a presión reducida. Con cualquiera de los tratamientos descritos se llega a obtener un disolvente con menos del 0,01 % en peso de humedad.

En el presente trabajo de investigación se ha partido de DMF que cumple las normas de la Am. Chem. Soc., careciendo de impurezas ácidas apreciables -extremo por nosotros comprobado-. El secado se ha hecho sobre carbonato sódico anhidro durante 24 horas, después se destiló a vacío recogiendo la fracción que destila al rededor de 70°C a una presión del orden de 10^{-3} Atm. El disolvente se conserva en atmósfera de nitrógeno.

5.2.8.2.- Exposición de los métodos para la purificación del DMSO.

El DMSO presenta dificultades en su obtención. Pude decirse que las diferencias que aparecen en la bibliografía en cuanto a

sus constantes derivan de que no siempre es puro; es importante el contenido en agua, pues su presencia altera el comportamiento del disolvente. Quizá el método más socorrido para la purificación -- del DMSO es el llamado de fusión por zonas (117), sin embargo, tiene el inconveniente de la dificultad que plantea el recoger las -- distintas fracciones y su bajo rendimiento. Otro procedimiento en relación con el anterior es la cristalización fraccionada (118). Sin embargo, el método más usado en la eliminación de agua de éste disolvente, es la destilación fraccionada a presión reducida, con columnas apropiadas. Previa al método de destilación se han propuesto diversos tratamientos como el del carbón activo (119); éste tratamiento es eficaz para evitar el agua y algunas impurezas como el sulfuro de dimetilo, resultando así un disolvente inodoro e incoloro. Como absorbentes han sido utilizados los tamizes moleculares (120). Los desecantes del tipo de los óxidos de metales alcali no-terreos o del hidruro de litio, descritos en la bibliografía eliminan el agua pero aumentan la concentración en sulfuro de dimetilo.

En consecuencia de lo expuesto nosotros hemos seguido el siguiente método: 1°) cristalización; 2°) tratamiento con carbón activo durante 24 horas; 3°) decantación y 4°) destilación a vacío utilizando una columna VIGREUX y recogiendo la fracción que destila entre 35-40 °C, la presión del orden de 0,5 mm de Hg. El DMSO así purificado se usa de inmediato. Se conserva anhidro en atmósfera de nitrógeno y mostró como máximo un contenido de humedad del -- 0.01 %.

5.2.8.3.- Determinación del contenido en H₂O en DMF y DMSO.

Una detallada consulta sobre los métodos de determinación de agua nos permite establecer la siguiente clasificación:

- Métodos de destilación.
- Métodos químicos de absorción.
- Secados en horno.
- Métodos conductimétricos.
- Métodos espectroscópicos.
- Métodos basados en el uso de tamices moleculares
- Método de Karl-Fischer
- Métodos calorimétricos.
- Métodos cromatográficos.

Teniendo en cuenta los requisitos de nuestro trabajo en cuanto a: precisión, sensibilidad cuantitativa, rapidez, comodidad y disponibilidad se han elegido los siguientes: a) método de KARL-FISCHER con una sensibilidad entre 2 y 200 ppm. ; b) BARBETTA(121) por espectroscopía de Infrarrojo determina el contenido en agua -- del DMSO y de la DMF; las medidas se hacen a 3558 cm^{-1} para el primero y 3566 cm^{-1} para el segundo; el límite de determinación para éste procedimiento está en 0.05 grs de agua por litro de disolvente y c) el método más apropiado se basa en la determinación del -- contenido en agua por cromatografía de gases. El método es rápido -- siendo el límite de determinación muy bajo. Así NOVARIK (122) utiliza para los dos disolventes una columna cromatográfica de porapak Q. Puede utilizarse una columna de Carbowax 20 M sobre un 10% de Chromosorb W, 80/100 mallas, con una temperatura de columna de 162°C y con un determinador de ionización de llama.

En éste trabajo nosotros hemos comprobado mediante el Karl fischer, I.R. y cromatografía de gases la cantidad de agua en am--

bos disolventes estando ésta siempre por debajo de 0.01 % lo cual no influye apreciablemente en la formación de complejos, habiendo llegado a ésta conclusión experimentalmente.

5.2.9.- Toxicidad de los disolventes.

Es ésta una cuestión de la mayor importancia en un trabajo de investigación en que disolventes distintos del agua se han de utilizar de manera continuada.

El DMSO es un producto estable y poco tóxico (LD_{50} en ratas es de 18 grs/Kg). Sus posibilidades como disolvente y de penetración transcutánea condicionan mucho las precauciones y manipulación del producto. El contacto con la piel y mucosas debe evitarse. Operadores con problemas hepáticos o renales y embarazadas no utilizarán éste disolvente. El DMSO origina reacciones explosivas con cloruros de ácido orgánicos o minerales. El DMSO puro es muy poco corrosivo.

La DMF tiene una toxicidad mucho mayor que el DMSO y por ello la concentración límite tolerada por los higienistas es de 30 mg/m^3 de aire en U.S.A. y 10 mg/m^3 en la U.R.S.S. (123). El número de intoxicaciones por DMF es relativamente poco elevado en razón de la débil volatilidad del producto, sin embargo se presenta con su uso anomalías gástrico-hepáticas e intolerancia elevada a las bebidas alcohólicas. Presenta un pequeño riesgo de penetración subcutánea y un alto efecto irritante sobre piel y mucosas.

Supuesto que alguno de éstos disolventes contactara con la piel, las recomendaciones específicas consisten en lavados abundantes con agua.

81

6.- EXPERIMENTAL.

La parte experimental de ésta Tesis se presenta dividida - en las siguientes partes:

- 1.- Síntesis de la 1-hidroxí-3-p-tolil-9-fluorenona.
- 2.- Estudio del reactivo PHF.
- 3.- La PHF como reactivo analítico cualitativo.
- 4.- Comportamiento de diversos cationes en los solventes DMF y DMSO.
- 5.- La formación de complejos de la 1-hidroxí-3-p-tolil-9-fluorenona y sus aplicaciones analíticas - cuantitativas.

85

6.1.- Síntesis de la 1-hidroxi-
=====
3-p-tolil-9-fluorenona.
=====

6.1.1.- Material, aparatos y productos químicos utilizados.

6.1.1.1.- Aparatos utilizados para el análisis instrumental
de los productos de reacción.

- Cromatógrafo de gases/ Espectómetro de masas. Mod. 5992 HERWELTT
PACKARD.
- Espectómetro de I.R. PERKIN-ELMER mod. 257.
- Resonancia magnética nuclear. PERKIN-ELMER mod. R. 12 A.
- Espectómetro de masas. HITACHI. M U. 6R
- Cromatógrafo liquido-liquido. PERKIN-ELMER mod. serie 2, detec-
tor: espectrofotómetro PERKIN-ELMER LC 75.

6.1.1.2.- Material utilizado a lo largo de la síntesis.

- Balanza monoplato. SARTORIUS. WERKE tipo 2602.
- Agitador magnético. AGIMATIC. SELECTA. mod. 243.
- Aparatos de puntos de fusión.
- Rotavapor. BUCHI mod. KR_V 66/45.
- Frigorífico. EDESA F-175
- Estufa. MEMMERT mod. U-30.
- Balones de vidrio PIREX de distintas capacidades. .
- Sistema de filtrado a vacío.
- Refrigerantes de reflujo.
- Tubos de cloruro calcico.
- Termómetros.
- Balones de vidrio de dos bocas.
- Embudos de adición.

- Embudos de decantación.
- Vasos de precipitados de distintas capacidades.

6.1.1.3.- Productos químicos utilizados.

- Bromuro potásico.
- Tetracloruro de carbono.
- Hidróxido sódico.
- Alcohol etílico.
- 4-metilacetofenona.
- Benzaldehído.
- Deuterocloroformo.
- Cloruro cálcico.
- Sodio metálico.
- Ester acetilacético.
- Bromo.
- Sulfuro de carbono.
- Piridina.
- Hidróxido potásico.
- Ácido clorhídrico.
- Papel indicador de pH.
- Benceno.
- Ácido sulfúrico.

De acuerdo con el proyecto de síntesis descrito precedentemente en ésta memoria (pag. 29) , la misma se ha realizado en las siguientes etapas:

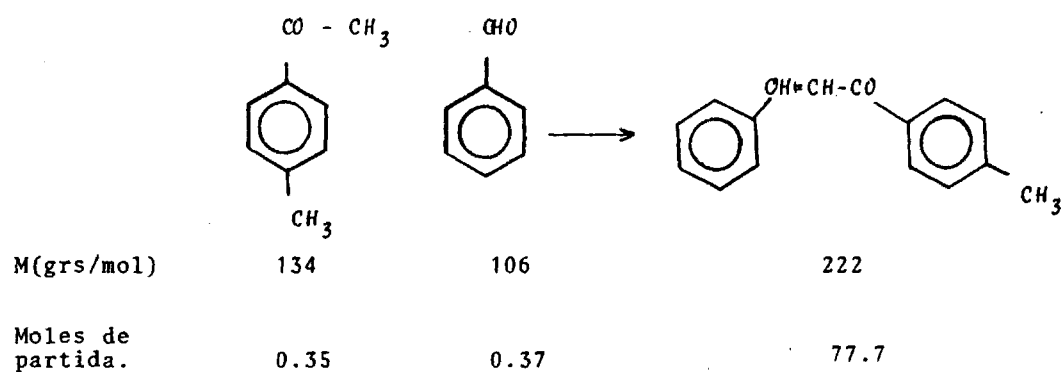
6.1.2.- SÍNTESIS DE LA 4-METILCHALCONA.

Como estaba previsto se ha partido de la 4-metil-acetofenona que reaccionó, como se esperaba, con benzaldehído. Se obtuvo la chalcona correspondiente, con un rendimiento excelente, comprobándose su pureza por C.G.L.* (cromatografía gas-líquido), que prueba la existencia de un sólo producto con un tiempo de retención de -- 4.1 min.

* Columna OV-101 de 6 pies de longitud y 1/4" de diámetro externo. Temperatura de columna = 190°C. Temperatura de la cámara de inyección = 250°C. Caudal de gas portador (He) 25 ml/min. Aparato: Sistema GC/MS. modelo 5992 Hewlett-Packard.

6.1.2.1.- Experimental

A continuación se expone la reacción teórica con las cantidades de reaccionantes que intervienen y las del producto que se debe formar.



Para el establecimiento de las condiciones idoneas de trabajo se ensayó previamente la reacción manteniendola a distintas temperaturas y variando los tiempos de reacción; lo que permitió establecer las condiciones óptimas para conseguir que el rendimiento en el producto de reacción sea máximo. A continuación se expone el cuadro con los resultados obtenidos:

PRUEBA	n° DE MOLES DE PARTIDA	TEMP. °C.	TIEMPO(min)	RENDIMIENTO %
1	0.005	10	70	45
2	0.005	20	40	50
3	0.005	20	50	57
4	0.005	30	30	60
5	0.005	30	45	71
6	0.005	30	60	72
7	0.005	40	30	72
8	0.005	40	45	70

Tabla 1. Rendimiento en la 4-metilchalcona variando las condiciones tiempo y temperatura.

Sobre un balón de fondo redondo de vidrio pirex y de 1 l. provisto de un sistema de agitación magnética se pusieron: 60 mls. de una solución de NaOH al 10% C_V^M y 240 mls. de etanol recientemente destilado, mientras se agitaba se añadieron lentamente 48 grs. (0.35 moles) de 4-metilacetofenona y 39 grs (0.37 moles) de benzal dehidro. Las condiciones adecuadas fueron las de mantener la reacción a 30 °C y agitando continuamente durante 45 min. Después de éste tiempo se agregaron 300 mls. de agua destilada, enfriándose, durante 24 h, la masa reaccionante a 0°C hasta solidificación

del aceite formado.

La masa de reacción se filtró a vacío de trompa de agua se lavó repetidamente con agua y por último con etanol frío hasta la eliminación de los reactivos sobrantes, se secó al aire y se recristalizó, tres veces, de alcohol etílico anhidro. El etanol se preparó de acuerdo con VOGEL (125).

La masa de la 4'-metil-chalcona fue de 55,7 grs (0.25 mol) lo que supone un rendimiento del 71%.

El p.f. del producto resultó de 59°C (KOSTANECKI (126) menciona 77 °C, SORGE (127) menciona 60°C, y más recientemente HANSON (16) 59°C).

6.1.2.2.- Determinación de la estructura de la 4'-metilchalcona.

Su estructura se determinó mediante los espectros de I.R. -tabla 2- de RMN. -tabla 3- y espectrometría de masas -figura 4-.

6.1.2.2.1.- Espectro I.R. de la 4'-metilchalcona.

Tabla 2. Absorciones características del espectro I.R. de la 4'-me
tilchalcona. (a)

Máximo de absorción cm ⁻¹	Intensidad	Asignación	
		Tipo de vibración	grupo funcio- nal.
2920 2860 1450 1405	débil muy débil fuerte media	ν as.-C-H ν s.-C-H σ as.-C-H σ s.-C-H	grupo METILO.
3080 1610 1300 975	muy débil muy fuerte fuerte fuerte	ν =C-H ν -C=C- σ =C-H (en plano) σ =C-H (f. plano)	grupo -C = C-
1655	muy fuerte	ν -C=O	grupo CARBONIL CONJUGADO
3060 3020 1595 1570 1500 1220 1110 1030 820 1180 1020 760 690	débil débil muy fuerte fuerte media fuerte media media media fuerte media muy fuerte fuerte	ν =C-H(Ar) ν =C-H(Ar) ν -C=C-(anillo) ν -C=C-(anillo) ν -C=C-(anillo) σ =C-H(en plano) σ =C-H(en plano) σ =C-H(f. plano) σ =C-H(f. plano) σ =C-H(en plano) σ =C-H(en plano) σ =C-H(f. plano) σ =C-H(f. plano)	Sistema AROMATICO MONOSUSTI- TUIDO Y 1,4- DISUSTITUI- DO.

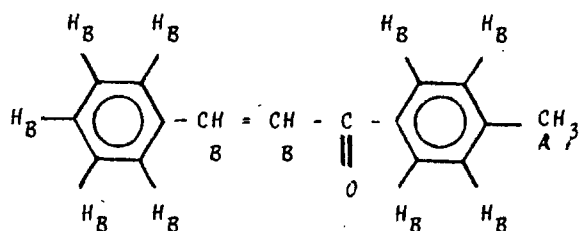
(a) Muestra en pastilla de KBr. Aparato: Perkin-Elmer 257.
La banda débil que aparece entre 3400 y 3200 puede a-
tribuirse al agua que pudiera llevar el KBr.

El espectro que registra la tabla 2. verifica la existencia
de un único compuesto carbonílico.

6.1.2.2.2.-Espectro de RMN de la 4'-metilchalcona.-

El compuesto se identificó como 4'-metilchalcona por registro de su espectro de RMN.

Tabla 3. Espectro de RMN de la 4'-metil-chalcona^(a)



Señal	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Intensidad	Asignación
A	2.45	Singlete	3 H	-CH ₃
B	7.2 - 8.0	multiplete complejo	11 H	protones aromáticos y olefínicos.

(a) Muestra disuelta en Cl₄C. Referencia interna TMS. Aparato: Perkin-Elmer. R 12 A.

Aunque la señal que aparece a $\delta = 2.45$, no ofrece ninguna dificultad de interpretación, no sucede lo mismo con el multiplete complejo, motivado, en primer lugar, por el poder de resolución del aparato y en segundo lugar la consideración de que en un pequeño margen resuenan siete tipos diferentes de protones. Por ello su asignación no es garantizable, a pesar de que pueden hacerse intentos de asignación de acuerdo con las reglas de SHOOLERY.

La zona de δ comprendida entre 7.2 - 8.0 se ha desarrollado en la figura 3.

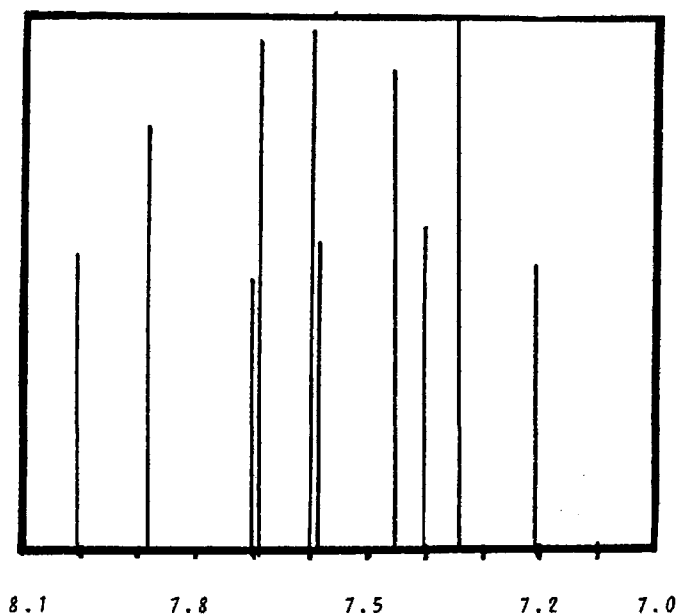


Figura 3. Espectro de RMN de la 4'-metilchalcona en la zona de δ comprendida entre 7.2 y 8.0

Pueden atribuirse los dobletes centrados a 7.25 y 7.95 a la presencia de protones olefinicos. En cuanto a los dobletes centrados a 7.60 y 7.70 es posible que correspondan a un sistema AX en el que los protones corresponden a los del anillo disustituido. Las señales restantes son asignables al anillo aromático monosustituido.

6.1.2.2.3.- Espectro de masas de la 4'-metilchalcona.

Por último y como comprobación y confirmación de la estructura del compuesto producido, hemos realizado su espectro de masas

que ha confirmado de manera absoluta la estructura del compuesto.

La figura 4 lo presenta e interpreta

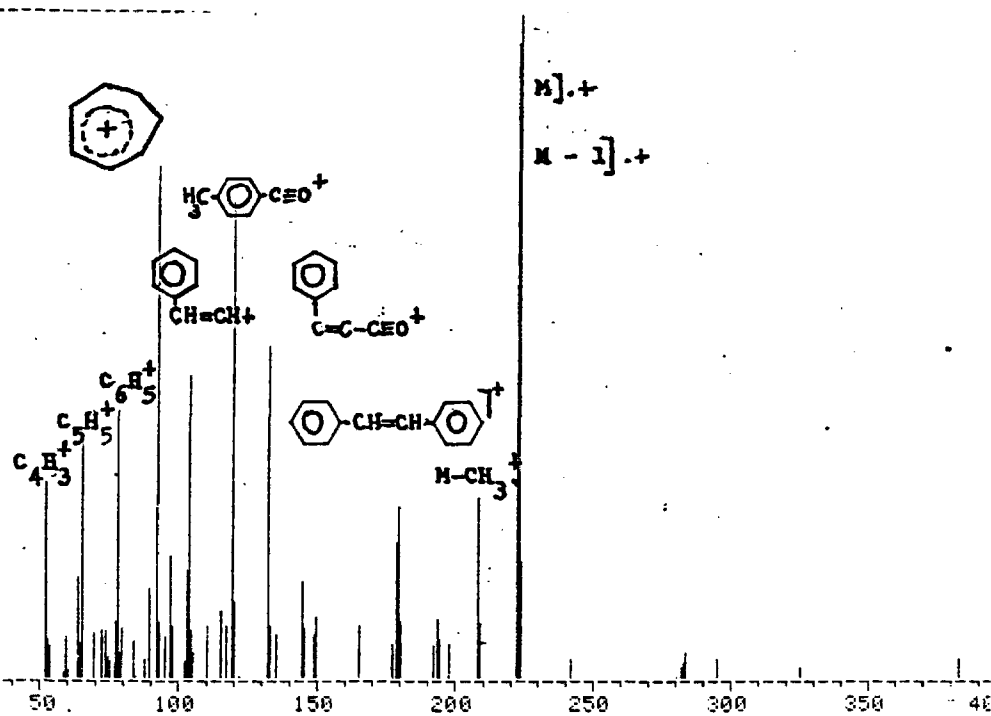


Figura 4. Espectro de masas de la 4'-metil-chalcona realizado en un aparato GC/MS modelo 5992 Hewlett-Packard.

Este espectro define que la relación M y $M+1$ corresponde a 16 átomos de carbono. El pico de m/e 179 se atribuye a un reordenamiento que supone la eliminación de una pequeña molécula estable de un ión con número impar de electrones (128), (129) y (130).

El producto de reacción así obtenido e identificado se utiliza en el siguiente paso de la síntesis.

6.1.3.- SINTESIS DEL 2-(ETOXICARBONIL)-3-FENIL-5-(4-METILFENIL)-
-5-CICLOHEXENONA.-

Como era de esperar se obtuvo por reacción de la 4'-metilchalcona con el ester acetilacetico, produciendo así la correspondiente ciclohexanona trisustituida en posiciones 2,3 y 5, según el esquema de reacción descrito precedentemente en esta memoria (pag-29).

De acuerdo con lo expuesto en la parte teórica de ésta memoria (pag 39) hemos utilizado para determinar el más apropiado dos catalizadores diferentes; estos son: etóxido sódico e hidróxido sódico, el primero de ellos en solución etanólica y el segundo en solución hidroalcoholica. En ambos casos se obtuvo el mismo producto de reacción y también en los dos casos con pureza total según ha - mostrado su C.G.L.* que presenta la existencia de un único producto de reacción con un tiempo de retención de 5,2 min.

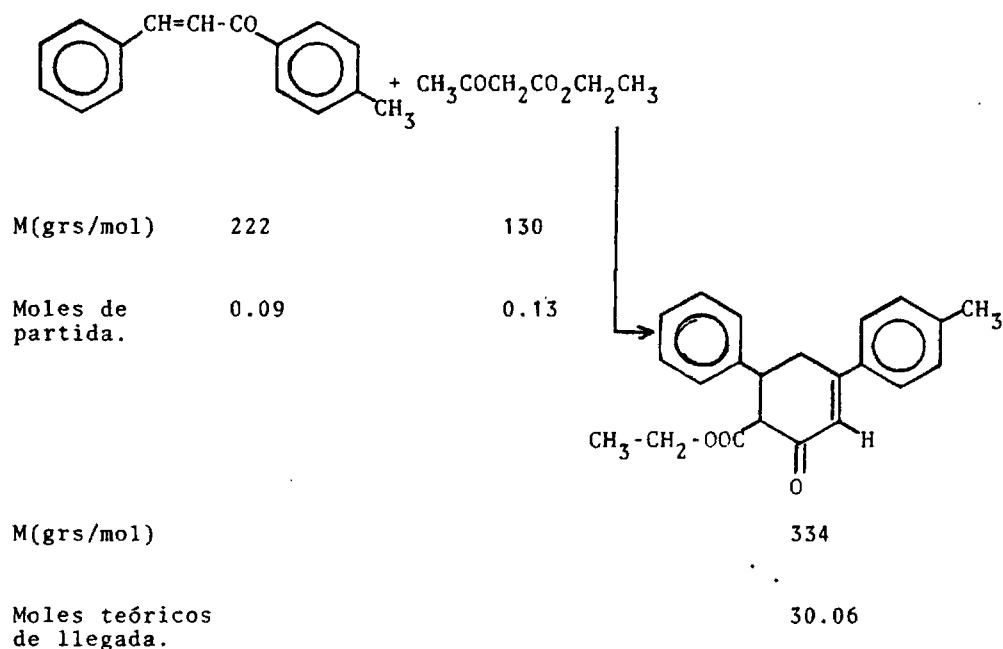
Es importante, según hemos comprobado, que cuando en la -- reacción se utiliza sodio hidróxido se produce un producto polimérico cuya estructura no ha sido posible dilucidar, siempre que la temperatura de reacción sobrepasa los 70°C. El rendimiento de la - reacción en dicho producto polimérico aumenta al elevarse la temperatura. Nosotros hemos realizado la reacción a 50°C resultando así

* Columna OV-101 de 6 pies de longitud y 1/4" de diametro externo.
Temperatura de columna= 230°C. Temperatura de la cámara de inyección
= 250°C. Caudal de gas portador (He) 25 ml/min.
Aparato: sistema GC/MS modelo 5992 Hewlett-Packard.

rendimiento óptimo en el nombrado producto, sin presentarse el producto polimérico.

6.1.3.1.- Experimental.

A continuación se expone la reacción teórica con las cantidades de reaccionantes que intervienen y las del producto que se debe formar.



6.1.3.1.1.- Catalizador etóxido sódico en medio etanólico.

En un balón de un litro de fondo redondo, provisto de un refrigerante de reflujo obturado en su extremos con un tubo de cloruro cálcico, con agitación magnética se añaden 80 mls de alcohol-

etílico purificado (125) añadiéndose a continuación 3 grs de sodio metal, una vez disuelto éste se agregan 20 grs (0.09 moles) de 4'-metilchalcona y 17 grs (0.13 moles) de ester acetilacetico. La masa de reacción se calentó a reflujo durante hora y media, agitando continuamente. La solución producida se vertió sobre 300 mls de agua produciéndose seguidamente la precipitación de un producto --- blanco amarillento. Este se filtró a vacío, se lavó varias veces con agua y por último con etanol frío de 96%. El precipitado se secó y recrystalizó recogiendo un producto blanco con un p.f. de 101.5°C. HANSON (16) le atribuye 102°C.

El rendimiento fué de 13.40 grs (0.04 moles) lo que equivale a un 45%.

6.1.3.1.2.- Catalizador hidróxido sódico en medio hidroalcohólico.

En un balón de fondo redondo de un litro de capacidad se pusieron sucesivamente; 50 mls de solución acuosa de hidróxido sódico al 10% C_V^M y 250 mls de alcohol etílico del 96% mezclándose mediante agitación magnética, se disolvieron después 20 grs (0.09 moles) de la 4'-metilchalcona. Una vez conseguida la solución y agitando se disolvieron 17 grs (0.13 moles) de ester acetilacetico. Puesto el refrigerante de reflujo se mantuvo a 50°C, en un baño de agua, durante 45 minutos. Después de éste tiempo se enfrió la masa de reacción y se agregaron 500 mls de agua formándose un precipitado de aspecto blanquecino. Este se filtró a vacío, se lavó repetidamente con agua, dejándose a continuación que se secara, luego se recrystalizó dos veces de etanol absoluto apareciendo unos cristales blancos que funden a 101.5°C, lo mismo que en el caso anterior.

La masa fué de 15.5 grs (0.046 moles) de producto, lo que supone un rendimiento del 51.1%.

6.1.3.2.- Determinación de la estructura del 2-(etoxicarbonil)-3--

-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona.

Su estructura se determinó mediante los espectros de I.R.
-tabla 4- de RMN -tabla 5- y espectrometría de masas -figura 6-.

6.1.3.2.1.- Espectro I.R. de la 2-(etoxicarbonil)-3-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona.

Tabla 4. Absorciones características del espectro I.R. del 2-(etoxi-carbonil)-3-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona. (a)

Máximo de absorción cm ⁻¹	Intensidad	Asignación	
		Tipo de vibración	grupo funcional
3060 3030 1565 1510 1230 1025 820 780 1170 1095 1030 760 700	débil débil media débil muy débil media media débil fuerte débil media fuerte fuerte	ν -C-H(Ar) ν -C-H(Ar) ν -C=C-(Ar) ν -C=C-(Ar) σ -C-H(en plano) σ -C-H(en plano) σ -C-H(f. plano) σ -C-H(f. plano) σ -C-H(en plano) σ -C-H(en plano) σ -C-H(en plano) σ -C-H(f. plano) σ -C-H(f. plano)	Sistemas aromáticos monosustituidos y 1,4-disustituido
2980 2920 2860 1455 1370 1495	débil débil débil media fuerte débil	ν as.-C-H ν s.-C-H ν s.-C-H σ s.-C-H σ s.-C-H σ as.-C-H	grupo metilo y C-H saturados
3080 1600 1310 970 810	muy débil fuerte media débil media	ν -C-H ν -C=C- σ -C-H(en plano) σ -C-H(f. plano) σ -C-H(f. plano)	-C=C-
1655	muy fuerte	ν -C=O	grupo carbonilo conjugado
1735 1350 1145	muy fuerte media fuerte	ν -C=O ν -C-O ν -C-O	grupo ester

(a) Muestra en pastilla de KBr. Aparato: Perkin-Elmer 257.
La banda débil que aparece entre 3400-3200 puede atribuirse al agua que pudiera llevar el KBr.

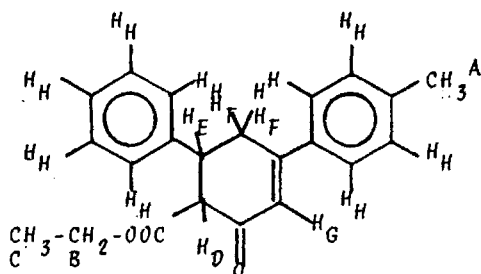
El espectro que registra la tabla 4. indica la existencia de un compuesto dicarbonílico, uno de ellos correspondiente a la --

función ester.

6.1.3.2.2.- Espectro de RMN.

El compuesto se identificó como 2-(etoxicarbonil)-3-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona por registro de su espectro de -- RMN.

Tabla 5. Espectro de RMN del 2-(etoxicarbonil)-3-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona.(a)



Señal	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Intensidad	Asignación
A	2.45	Singlete	3 H	$C_{Ar}-CH_3$
B	4.10	Cuadruplete	2 H	$-O-CH_3$
C	1.10	Triplete	3 H	$-CH_3$
D	3.90	doblete	1 H	$-CH-$
E	3.65	Multiplete complejo	1 H	Ar-CH
F	3.00	Doblete	2 H	$-CH_2-C-Ar$
G	6.50	Singlete	1 H	$C = C - H$
H	7.10-7.60	Multiplete Complejo	9 H	Sistemas aromáticos

(a) Muestra disuelta en Cl_4C . Referencia interna TMS. Aparato: Perkin-Elmer R-12 A

Lo mismo que en el paso de síntesis anterior no es fiable - correlacionar los protones en la zona aromática ya que ésta resulta compleja. Sin embargo se pueden realizar algunos intentos de correlación con la ayuda de las reglas de SHOOLERY.

La figura 5. muestra la zona de δ comprendida entre 7.1 y - 7.6

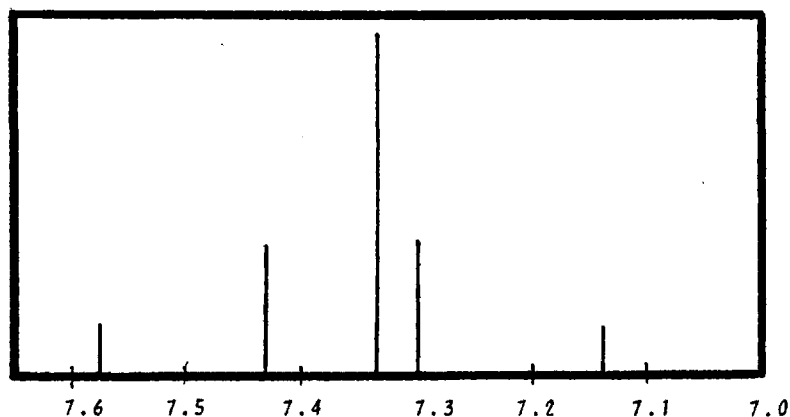


Figura 5. Espectro de RMN de la 2-(etoxicarbonil)-3-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona. - en la zona de δ comprendida entre 7.1 y 7.6.

Se aprecian dos dobletes que parecen corresponder a un sistema AX en el que los protones están en el anillo disustituido. - Por otra parte la señal a 7.34 corresponde a 5 protones y podrían ser del anillo monosustituido.

6.1.3.2.3.- Espectro de masas del 2-(etoxicarbonil)-3-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona.

Por último y como comprobación y confirmación de la estructura asignada al compuesto se muestra su espectro de masas que ha confirmado plenamente su estructura.

El espectro se muestra en la figura 6. Ha sido realizado en un espectrómetro de masas Hitachi M .U.6R

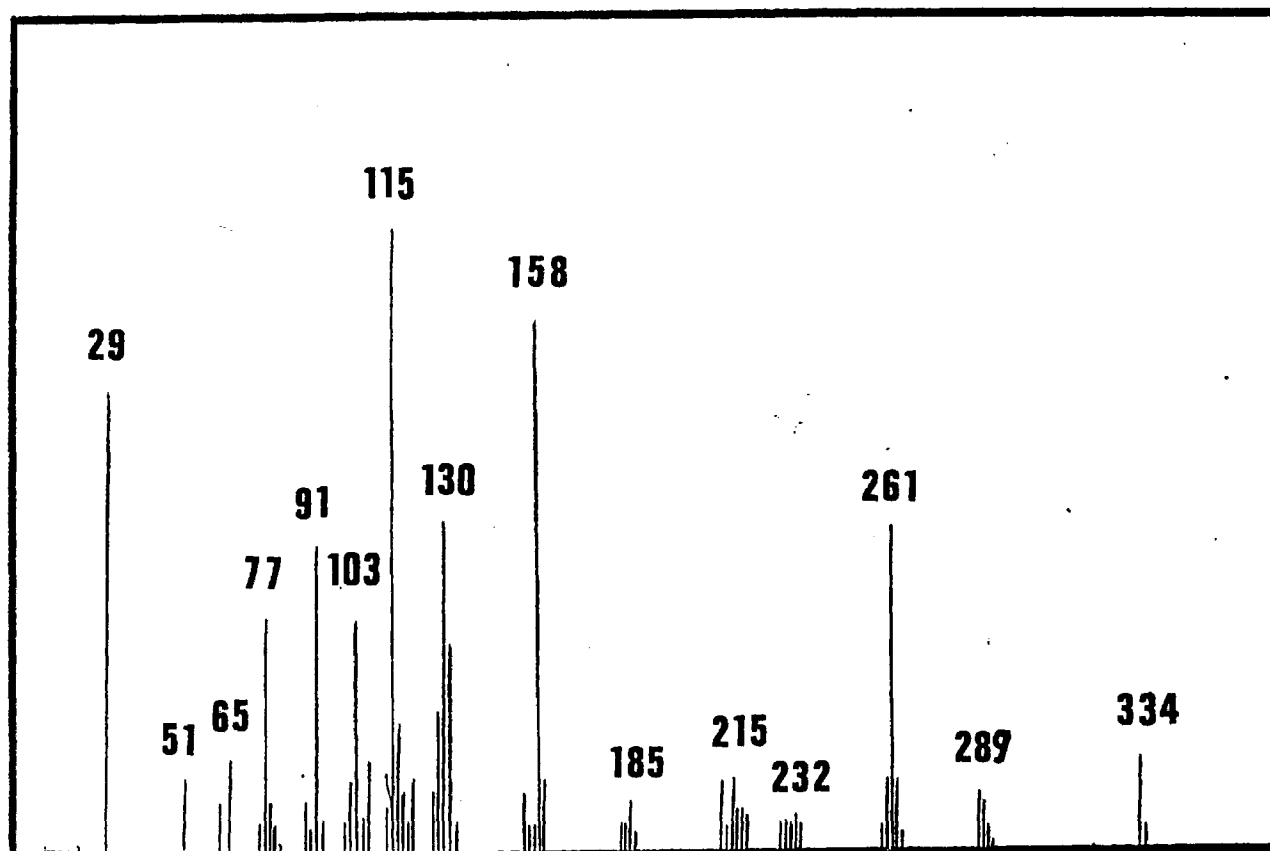
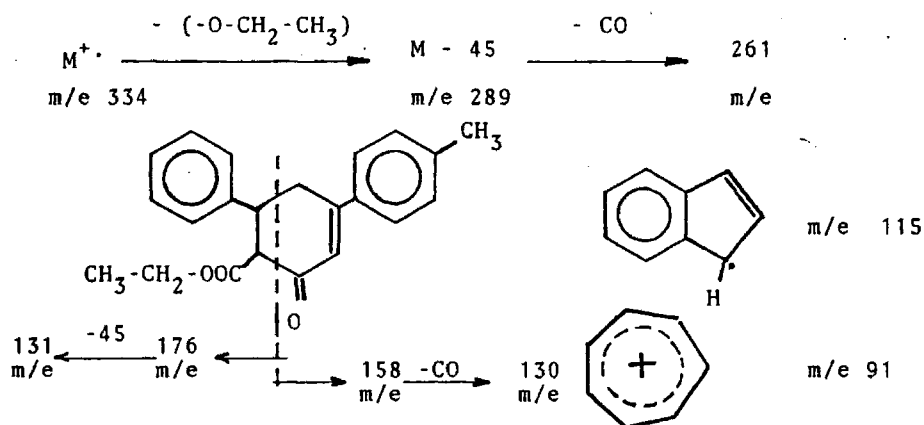


Figura 6. Espectro de masas del 2-(etoxicarbonil)-3-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona.

El espectro que precede determina que la relación M y M+1 es la correspondiente a 22 átomos de carbono, que son precisamente los que dispone el compuesto en cuestión.

Es posible justificar, considerando la estructura, los fragmentos que aparecen en el espectro, según:



Queda pues, por completo identificado el 2-(etoxicarbonil)-3-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona, así como dilucidada su estructura. Este se utilizará en el siguiente paso de síntesis.

6.1.4.- SINTESIS DEL 4-(4-METILFENIL)-6-FENIL-SALICILATO DE ETILO.

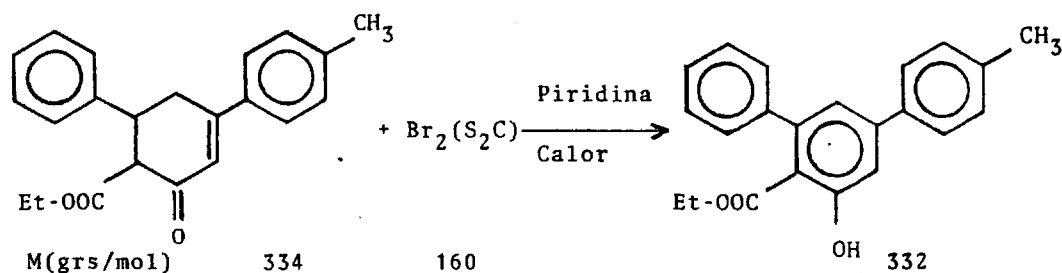
Como estaba previsto se obtuvo por reacción del 2-(etoxi--carbonil)-3-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona con Br_2 en S_2C y posterior eliminación del disolvente. El residuo se trata a continuación con piridina a 100 °C y el aceite amarillento obtenido es cristalizado, lo que, según los datos de que disponemos, es logrado por vez primera.

El rendimiento obtenido es muy elevado y con una pureza total según muestra su cromatograma de líquido-líquido*, con la existencia de un único producto de reacción y un tiempo de retención de éste pico de 2.5 min.

* Columna C-8. Eluyente: metanol: agua; 70:30. Flujo del eluyente 2 ml/min. Cromatograma realizado a temperatura ambiente. Detector: espectrofotómetro, a 270 nm de longitud de onda. Aparato: Perkin-Elmer. Mod serie 2. Detector: espectrofotómetro -- Perkin-Elmer LC-75.

6.1.4.1.- Experimental.

A continuación se expresa la reacción teórica con las cantidades de reaccionantes que intervienen y las del producto que se debe formar:



Moles de partida (0.09) (0.097) 29.88grs
 o de llegada (teóricos)

En un balón de fondo redondo de dos bocas, de 500 mls de capacidad se pusieron 30 grs (0.09 moles) del 2-(etoxicarbonil)-3-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona disueltos en 200 mls de S₂C. En una de sus bocas se adosó un embudo de llave con 15.56 grs de Bromo disueltos en 100 mls de S₂C, lo que permitió adición lenta del reactivo. Las sucesivas adiciones de este se realizaban cuando no se producía desprendimiento de bromuro de hidrógeno. Durante el tiempo que duró la dición se agitó de continuo magnéticamente para conseguir un más rápido desprendimiento del ácido.

Una vez completada la reacción se obtura una de las bocas del matraz y se lleva a un rotavapor donde se eliminó el disolvente; quedando un residuo oleoso de color amarillo-naranja. Este se trató a continuación con 30 mls de piridina purificada según HEIZ-

(131) y despues el conjunto se situa en un baño de agua hirviendo, hasta que la reacción es completa al cabo de unos 30 minutos.

Se añadieron despues 150 mls de agua formandose un aceite-amarillo. La masa bruta de reacción se traslada a un embudo de decantación de 250 mls de capacidad en el que se separó el aceite -- formado, se lavó repetidamente con agua y se dejó reposar en un vaso de precipitados durante 48 horas, pasado éste tiempo se apreció la solidificación del aceite en un material blanco que se filtró a vacío; luego se recrystalizó tres veces en etanol absoluto, originando así un producto cristálinó blanco y cuyo p. de f. resultó -- ser de 130 °C. La bibliografía de que disponemos no nos ha facilitado referencia sobre las constantes físicas del producto.

Se han producido de ésta manera 17.1 grs (0.052 moles) del producto. Rendimiento: 57.78 %.

6.1.4.2.- Determinación de la estructura del 4-(4-metilfenil)-6-fe

nil-salicilato de etilo.

Su estructura quedó bien determinada mediante los espec---tros de I.R. -tabla 6- de RMN - tabla 7- y de espectometria de masas -figura 8-.

6.1.4.2.1.- Espectro I.R. del 4-(4-metilfenil)-6-fenil-salicilato-
de etilo.

Tabla 7. Absorciones características del espectro I.R. del 4-(4-metilfenil)-6-fenil-salicilato de metilo. (a).

Máximo de absorción cm ⁻¹	Intensidad	Asignación	
		Tipo de vibración	grupo funcional
3060 3020 1610 1590 1560 1510 1210 1185 1150 1110 1050 1020 940 870 820 810 770 700	débil débil muy fuerte débil media media media media media débil media media media fuerte fuerte fuerte fuerte	ν =C - H(Ar) $\bar{\nu}$ =C - H(Ar) ν -C = C-(Ar) ν -C = C-(Ar) ν -C = C-(Ar) ν -C = C-(Ar) σ =C-H(en plano) σ =C-H(en plano) σ =C-H(en plano) σ =C-H(en plano) σ =C-H(en plano) σ =C-H(en plano) σ =C-H(f. plano) σ =C-H(f. plano) σ =C-H(f. plano) σ =C-H(f. plano) σ =C-H(f. plano)	Sistemas Aro- máticos dis- tintamente -- sustituidos.
2990 2985 2920 2900 2860 1470 1440 1385 1375	débil débil muy débil muy débil muy débil débil media media fuerte	ν as. -C-H ν as. -C-H ν s. -C-H ν s. -C-H ν s. -C-H σ as. -C-H σ as. -C-H σ s. -C-H σ s. -C-H	Grupos meti- lo y -C-H sa- turados
3350-3450 1400 1220	Intensa ancha fuerte fuerte	ν -O - H σ -O - H ν -C - O	Grupo hidróxilo
1660 ^(b) 1280	muy fuerte fuerte	ν -C = O ν -C - O	Grupo ester.

(a) Muestra en pastilla de KBr. Aparato: Perkin-Elmer 257.

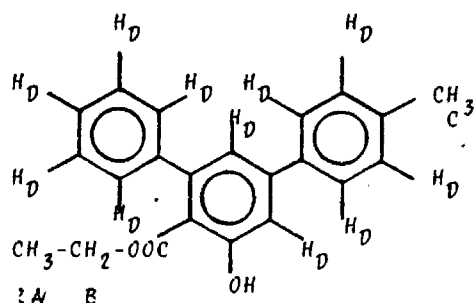
(b) El desplazamiento es atribuible a la existencia de puentes de hidrógeno intramoleculares.

El espectro que relaciona la tabla 7. muestra la existencia de un compuesto hidroxí-éster de naturaleza fenólica.

6.1.4.2.2.- Espectro de RMN.

El compuesto se identificó como 4-(4-metilfenil)-6-fenil--salicilato de metilo por registro de su espectro de RMN.

Tabla 8. Espectro de RMN del 4-(4-metilfenil)-6-fenil salicilato de etilo. (a)



Señal	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Intensidad	Asignación
A	0.95	Triplete	3 H	-CH ₃
B	4.15	cuádruplete	2 H	-CH ₂ -O
C	2.52	Singlete	3 H	Ar-CH ₃
D	7.0-7.7	Multiplete complejo	11 H	Sistemas Aromáticos.

(a) Muestra disuelta en Cl₃CD. Referencia interna TMS.
Aparato: Perkin-Elmer Modelo R-12 A.

La señal que aparece a $\delta = 1.40$ debe ser producida por la humedad que pudiera llevar el deuterocloroformo.

La intensa asociación que ya habia dejado ver el I.R. es la causa de la ausencia de señal del protón fenólico.

Por los motivos ya precedentemente expuestos la asignación de protones en la zona aromática es compleja y no resulta del todo fiable. La zona de δ comprendida entre 7 y 7.70 se muestra a continuación en la figura 7.

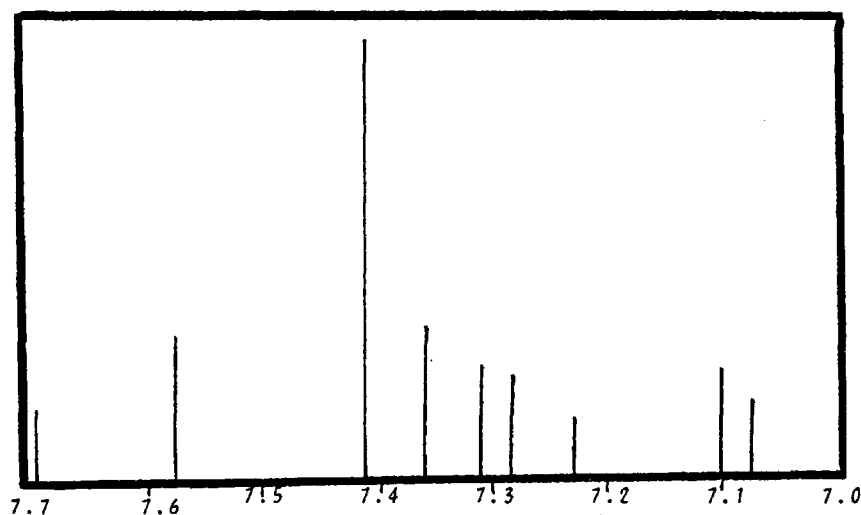


Figura 7. Espectro de RMN del 4-(4-metilfenil)-6-fenil-salicilato de etilo, en la zona de δ comprendida entre 7.0 y 7.7.

La aplicación de las reglas de SHOOLERY nos llevó a la no-asignación de las señales aparecidas; no obstante, la signación es atribuible mediante el acoplamiento y la intensidad de las señales. Por éste motivo a $\delta = 7.42$ aparece una señal de una intensidad equivalente a 5 protones que pudieran ser los del anillo c1ccc(cc1)-c2ccc(cc2)-c3ccccc3.

sustituido.

Los dobletes centrados a 7.09 y 7.30 corresponden cada uno de ellos a un protón de constante de apantallamiento de 2 cps, lo que debe suponer un acoplamiento meta; por ello su asignación corresponde a la de los protones del anillo tetrasustituido.

Los dobletes centrados a 7.29 y 7.65 corresponden a dos protones cada uno de ellos y tienen una constante de acoplamiento de 8 cps, lo que puede significar un acoplamiento en orto y la asignación de ellos es posible realizarla sobre los protones del anillo disustituido.

6.1.4.2.3.- Espectro de masas del 4-(4-metilfenil)-6-fenil-salicilato de etilo.

Finalmente y como comprobación de la estructura asignada al compuesto se muestra su espectro de masas que ha confirmado plenamente su estructura.

El espectro se presenta en la figura 8. y ha sido realizado sobre una muestra sólida en un espectrómetro de masas Hitachi M. U. 6R.

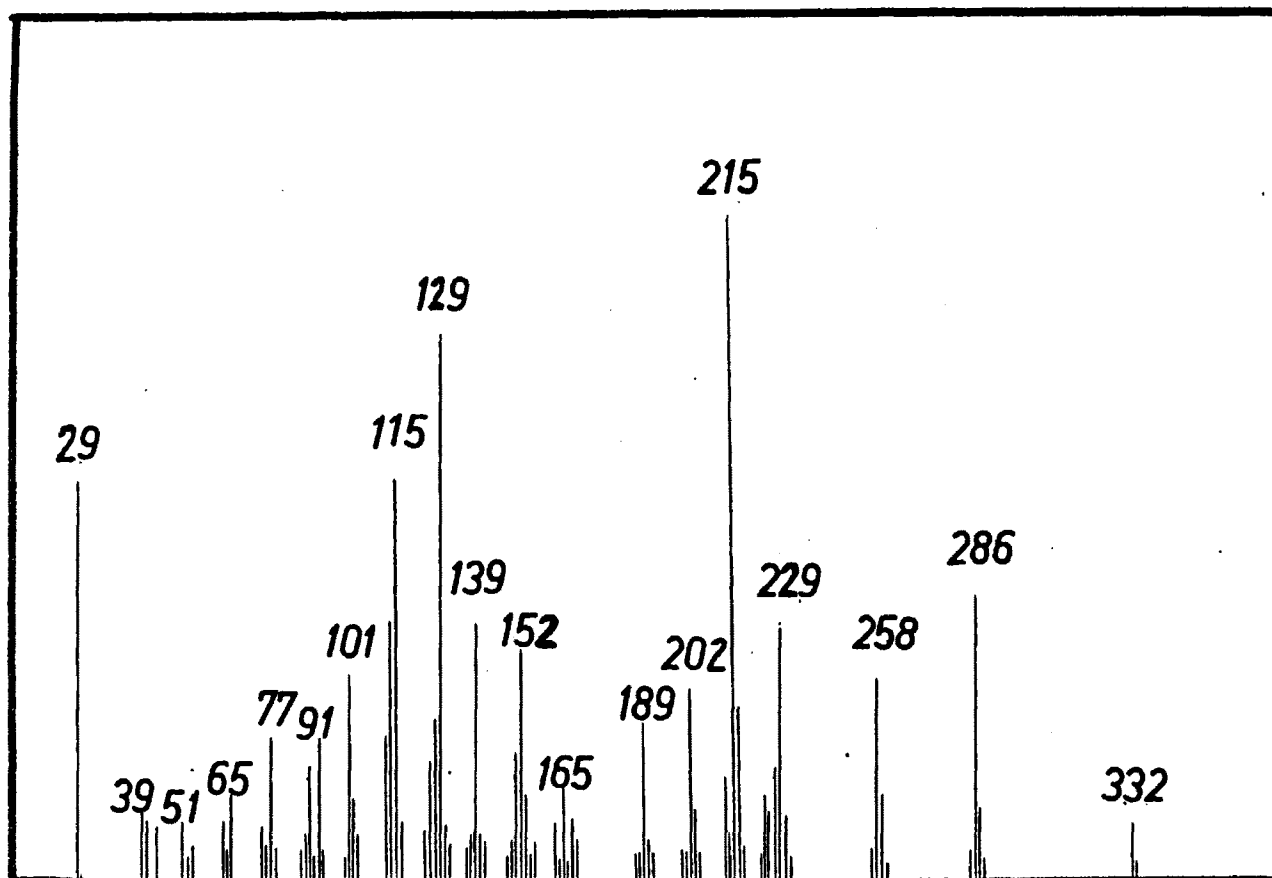
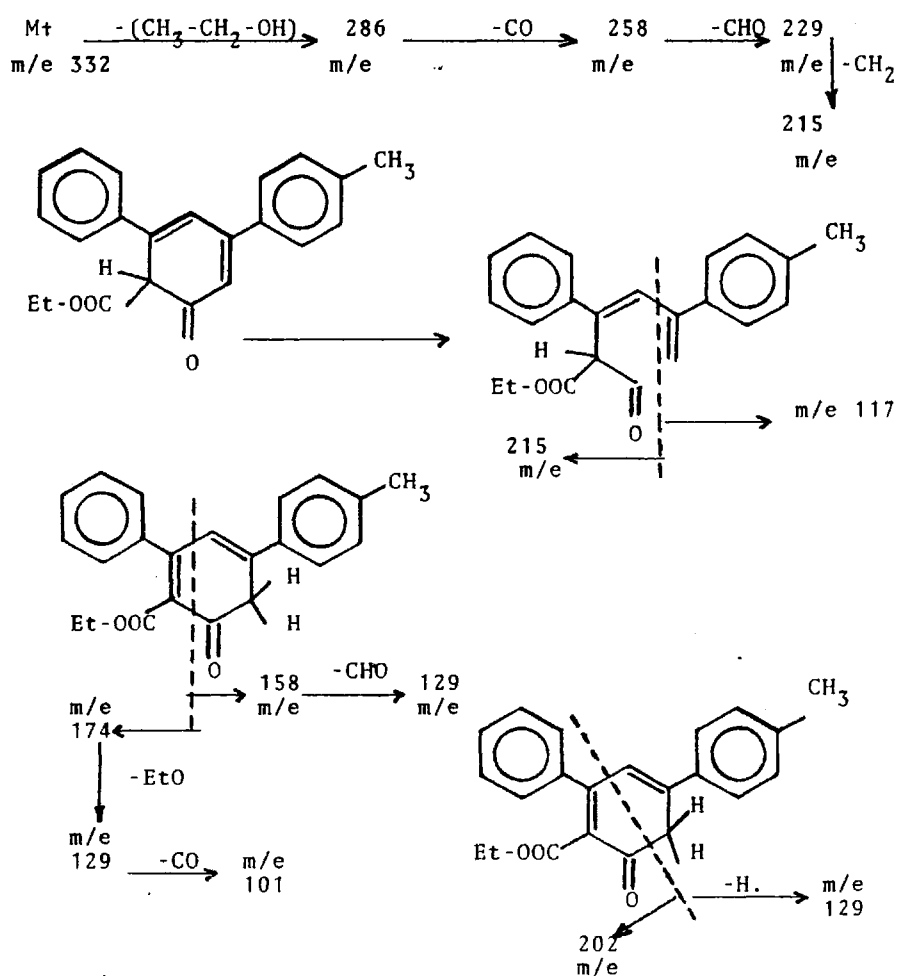


Figura 8. Espectro de masas 4-(4-metilfenil)-6-fenil-salicilato de etilo.

A causa de que los iones M y M+1 son muy poco abundantes, el espectro no permite dilucidar el número de átomos de carbono mediante la relación de estos dos picos.

Los iones producidos en el espectro de masas del compuesto se pueden justificar mediante la estructura considerando lo que sigue:



Se observan además los picos correspondientes a la serie aromática.

Así disponemos del producto con su estructura elucidada y listo para ser utilizado en la síntesis siguiente.

6.1.5.- SINTESIS DEL ACIDO 4-(4-METILFENIL)-6-FENIL-SALICILICO.-

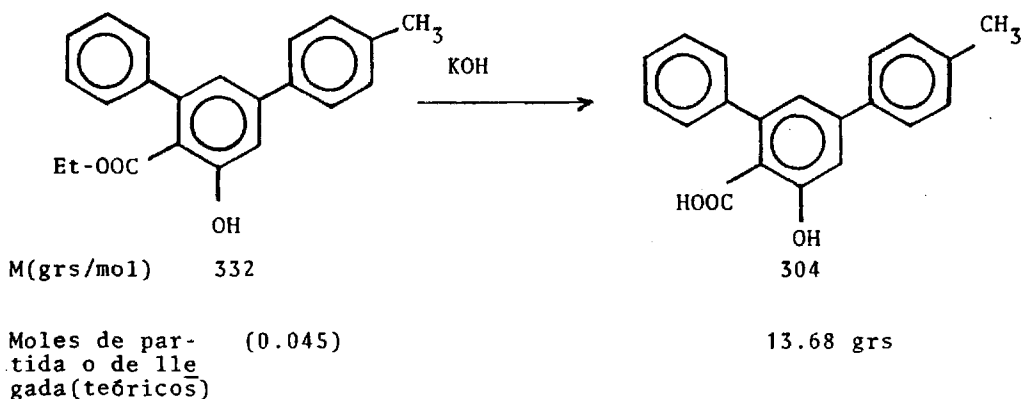
Como se habia diseñado en el proyecto de síntesis este ácido se ha obtenido mediante una reacción de saponificación de su éster etílico.

El producto de reacción se obtuvo con un rendimiento muy alto y pureza total según muestra la presencia de un único pico en su cromatograma liquido-liquido de alta presión*, con un tiempo de retención de 2.7 minutos.

* Columna C-8. Eluyente: metanol/agua; 70/30. Flujo del eluyente: 2 mls/min. Cromatograma realizado a la temperatura ambiente. Detector: espectrofotómetro, a 270 nm de longitud de onda. Aparato: Perkin-Elmer. mod serie 2. Detector: espectrofotómetro Perkin-Elmer LC-75.

6.1.5.1.- Experimental.

A continuación se expresa la reacción teórica con las cantidades de reaccionantes que intervienen y las del producto que se debe formar:



En un balón de fondo redondo de un litro se disuelven 15 grs del éster con 150 mls de alcohol etílico del 96%. Después se agregan 250 mls de una solución de hidróxido potásico al 6% C_V^M en agua. Se acopló un refrigerante de reflujo, manteniendo el matraz en un baño María, hirviendo durante 8 horas, después se quita el refrigerante y una vez atemperado el producto de la reacción se neutraliza con ácido clorhídrico 2N, acuoso, hasta pH 2, con lo que se produce una suspensión coloidal blancuzca. La floculación se produjo a las tres horas filtrandose seguidamente al vacío, lavandose después con agua destilada hasta que las de lavado tienen pH 7. El producto se seca al aire y adquiere un color amari

lento, éste desaparece redisolviendo el producto en benceno purificado** y reprecipitando con la ayuda de éter de petróleo, luego se recristalizó dos veces de etanol absoluto; obteniéndose así un producto blanco cristalino, que presentaba un p.f. de 209°C condensación composición.

Se obtuvieron así 10.94 grs (0.036 moles) del producto deseado.

6.1.5.2.- Determinación de la estructura del ácido 4-(4-metilfenil)

-6-fenil-salicílico.

Su estructura quedó bien determinada mediante la realización de sus espectros de I.R. -tabla 9- de RMN -tabla10- y de espectrometría de masas -figura 9-.

** El benceno se ha purificado de la siguiente manera: se ha tratado con trozos de sodio durante 48 horas y con agitación periódica, a continuación se ha destilado, recogiendo la fracción que destila entre 79 y 81 °C.

Tabla 9. Absorciones características del espectro I.R. del ácido 4-(4-metilfenil)-6-fenil-salicílico. (a)

Máximo de absorción cm ⁻¹	Intensidad	• Asignación	
		Tipo de vibración	grupo funcional
3060 3020 1600 1570 1550 1515 1215 1185 1150 1110 1050 1020 940 820 795 775 700	muy débil débil fuerte débil media media fuerte media débil media débil débil media fuerte media fuerte fuerte	$\nu = \text{C} - \text{H}(\text{Ar})$ $\nu = \text{C} - \text{H}(\text{Ar})$ $\nu - \text{C} = \text{C} - (\text{Ar})$ $\nu - \text{C} = \text{C} - (\text{Ar})$ $\nu - \text{C} = \text{C} - (\text{Ar})$ $\nu - \text{C} = \text{C} - (\text{Ar})$ $\sigma = \text{C} - \text{H}(\text{en plano})$ $\sigma = \text{C} - \text{H}(\text{en plano})$ $\sigma = \text{C} - \text{H}(\text{en plano})$ $\sigma = \text{C} - \text{H}(\text{en plano})$ $\sigma = \text{C} - \text{H}(\text{en plano})$ $\sigma = \text{C} - \text{H}(\text{en plano})$ $\sigma = \text{C} - \text{H}(\text{f.plano})$ $\sigma = \text{C} - \text{H}(\text{f.plano})$ $\sigma = \text{C} - \text{H}(\text{f.plano})$ $\sigma = \text{C} - \text{H}(\text{f.plano})$	Sistemas aromáticos distintamente sustituidos.
2910 2850 1450 1385	débil muy débil fuerte media-dé.	$\nu_{\text{as.}} - \text{C} - \text{H}$ $\nu_{\text{s.}} - \text{C} - \text{H}$ $\sigma_{\text{as.}} - \text{C} - \text{H}$ $\sigma_{\text{s.}} - \text{C} - \text{H}$	grupo metilo
3400-3300 1350 1200	fuerte ancha media fuerte	$\nu \text{O} - \text{H}$ $\sigma - \text{O} - \text{H}$ $\nu - \text{C} - \text{O}$	GRUPO Hidroxilo
2560 1660(b) 1440 1280	varias (debiles) muy fuerte fuerte fuerte	$\nu - \text{O} - \text{H}$ $\nu - \text{C} = \text{O}$ $\sigma - \text{O} - \text{H}$ $\nu - \text{C} - \text{O}$	Grupo ácido carboxílico.

(a) Muestra en pastilla de KBr. Aparato: Perkin-Elmer 257.

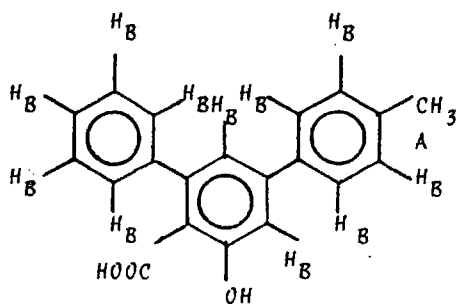
(b) El desplazamiento se debe a la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares.

El espectro que refleja la tabla 9, muestra la existencia de un producto tipo hidroxí-ácido, de naturaleza aromática.

6.1.5.2.2.- Espectro de RMN.

La dilucidación de la estructura del compuesto se prosigue con el espectro de RMN que se presenta en la tabla 10.

Tabla 10. Espectro de RMN del ácido 4-(4-metilfenil)-6-fenil-salicílico. (a)



Señal	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Intensidad	Asignación
A	2.60	singlete	3 H	CH ₃ -Ar
B	7.10-7.70	multiplete complejo	14 H	sistemas aromáticos

(a) Muestra disuelta en Cl₃CD. Referencia interna TMS. Aparato: Perkin-Elmer. modelo R-12 A.

Exactamente igual que se hizo para el espectro de RMN del éster etílico del ácido que se está considerando se aplica a su in

interpretación y sucede, lo mismo que allí, que las fuertes asociaciones que presenta el protón fenólico ocasiona su no aparición en el espectro.

La asignación en la zona aromática es prácticamente igual que en el paso de síntesis anterior.

6.1.5.2.3.- Espectro de masas del ácido 4-(4-metilfenil)-6-fenil--salicílico.

Para comprobar, en último lugar, la estructura asignada al compuesto se realizó su espectro de masas -figura 9- donde se señalan los iones más importantes producidos en el fraccionamiento de la molécula.. El espectro citado confirma por completo la estructura atribuida al compuesto.

El espectro de masas ha sido realizado en un aparato Hitachi M.U. 6R utilizando una muestra sólida.

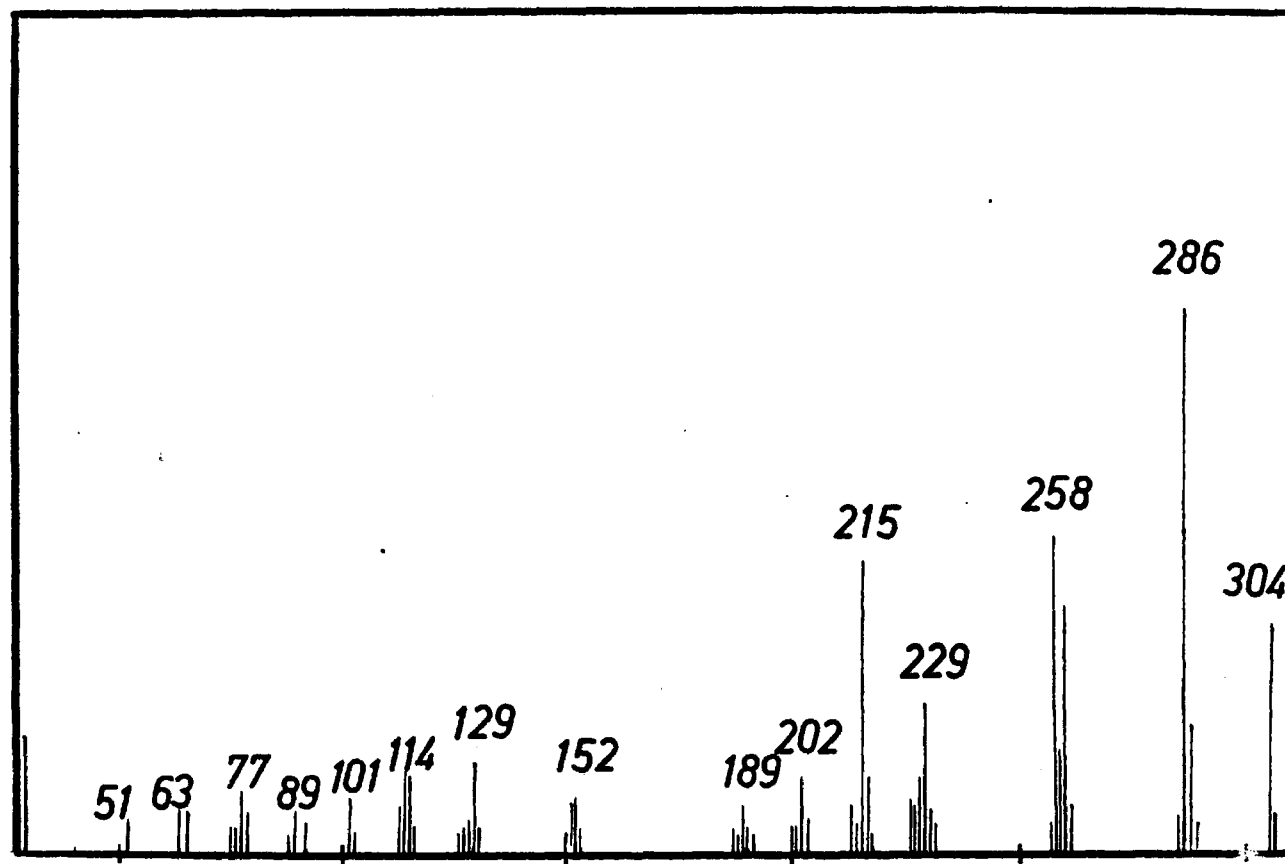
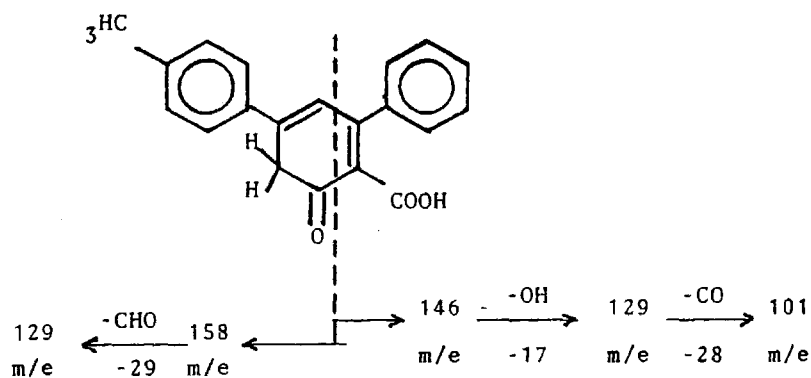
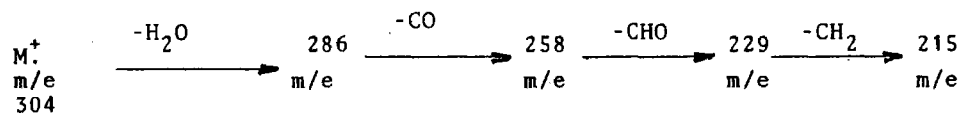


Figura 9. Espectro de masas del ácido 4-(4-metilfenil)-
-6-fenil-salicílico.

El el espectro de referencia se aprecia que la relación entre el ión molecular y el ión $M+1$ pertenece al número de átomos de carbono que asignamos a la fórmula molecular, de la misma manera - que, en buena lógica, corresponde con el peso molecular.

Considerando la estructura es posible justificar los iones que se producen en la fragmentación del ión molecular, como se detalla a continuación.



Además el espectro detalla los picos correspondientes a la serie aromática.

De aquí que el producto de reacción quede por completo establecido y se usara en el siguiente paso de la síntesis.

6.1.6.- SINTESIS DE LA 1-HIDROXI-3-p-TOLIL-9-FLUORENONA.

Conseguido el ácido 4-(4-metilfenil)-6-fenil-salicílico se ha obtenido a partir de él la PHF, mediante una reacción de ciclación catalizada por el ácido sulfúrico acuoso a distintas concentraciones.

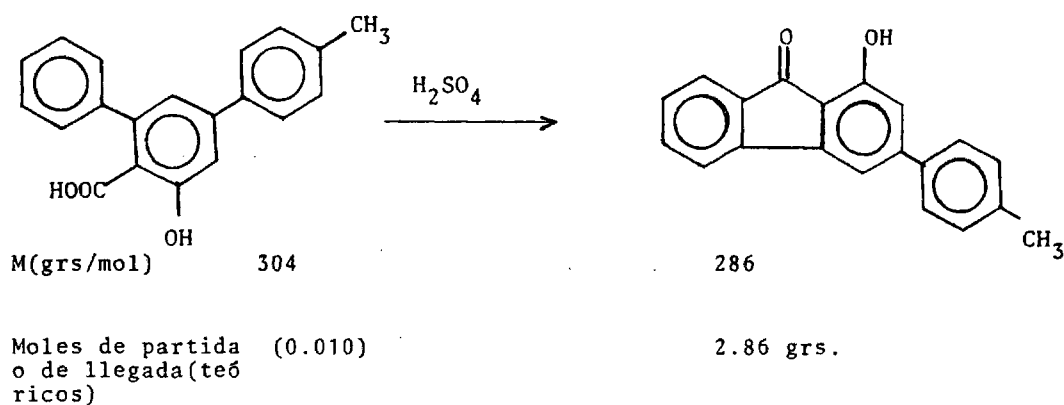
El producto de reacción se ha obtenido con rendimiento variable dependiendo del tipo de H_2SO_4 utilizado, en todos los casos el rendimiento ha sido muy alto.

Aunque en un apartado posterior de ésta memoria se realiza un estudio exhaustivo de la pureza de éste compuesto, el cromatograma tanto el de gases como el de líquido-líquido de alta presión han mostrado la existencia de un único producto de reacción*.

* Las condiciones de cromatografía se indican en un apartado posterior de la presente memoria.

6.1.6.1.- Experimental.

A continuación se expresa la reacción teórica con las cantidades de reaccionantes que intervienen y las del producto que se debe formar.



En vasos de vidrio de 100 mls se pusieron 3 grs del ácido-4-(4-metilfenil)-6-fenil-salicílico, después en cada uno de ellos 30 mls de cada tipo de ácido sulfúrico. El tiempo de reacción creció con la disminución del sulfúrico empleado, operándose siempre a temperatura ambiente, 20 °C.

Estas soluciones ácidas se prepararon a partir de agua destilada siempre y ácido sulfúrico concentrado $d = 1.84$. Sus concentraciones son aproximadas a las que se indican, pues se midieron volúmenes aproximados. El aspecto de las soluciones al añadir el ácido resultó negruzco. Una vez transcurrido el tiempo programado se añaden 50 grs de hielo picado y se deja en reposo hasta la total fusión del hielo, seguidamente aparece un precipitado de color

amarillo, que se separa por filtración a vacío. Después se lava -- con agua, repetidas veces, hasta que las aguas de lavado no son ácidas. El papel y el producto de reacción se secaron a 80 °C en estufa hasta pesada constante. Testando el papel se conoció el rendimiento.

La tabla 11. que sigue registra los resultados:

Grs del ácido salicílico de partida	Concentración de H_2SO_4 empleado.	Tiempo de reacción en minutos	Grs del producto obtenidos.	Rendimiento en %.
3	18 M	30	1.81	62.3
"	12 M	35	2.23	78.0
"	6 M	45	1.54	53.8
"	4 M	60	1.16	40.6

Tabla 11. Rendimientos obtenidos en PHF al emplear H_2SO_4 de distintas concentraciones.

En las cuatro pruebas realizadas el producto único obtenido es la 1-hidroxí-3-p-tolil-9-fluorenona, aunque los rendimientos han sido diferentes.

El producto se recrystalizó conjuntamente de mezcla etanol-piridina de proporciones 3:1. De ésta manera se tuvo una masa cristalina amarilla con p.f. de 161.5. Según los trabajos de HANSON (16)

el p.f. es de 162, en buen acuerdo con el aquí encontrado.

6.1.6.2.- Determinación de la estructura de la 1-hidroxi-3-p-tolil

9-fluorenona.

Su estructura quedó bien determinada mediante los espectros de I.R. -tabla 12- de RMN -tabla 13- y de espectometría de masas -figura 11-.

6.1.6.2.1.- Espectro de I.R. de la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona.

Tabla 12. Absorciones características del espectro I.R. de la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona. (a)

Máximo de absorción cm ⁻¹	Intensidad	Asignación	
		tipo de vibración	grupo funcional
3060 3020 1620 1600 1580 1565 1515 1250 1210 1185 1150 1110 1070 1030 905 820 760 730 710 680	muy débil muy débil fuerte fuerte fuerte media débil media med-fuerte media débil débil débil media fuerte fuerte fuerte fuerte media fuerte	ν =C - H(Ar) ν =C - H(Ar) ν -C = C-(Ar) ν -C = C-(Ar) ν -C = C-(Ar) ν -C = C-(Ar) ν -C = C-(Ar) σ =C - H(en plano) σ =C - H(en plano) σ =C - H(en plano) σ =C - H(en plano) σ =C - H(en plano) σ =C - H(en plano) σ =C - H(en plano) σ =C - H(f.plano) σ =C - H(f.plano) σ =C - H(f.plano) σ =C - H(f.plano) σ =C - H(f.plano) σ =C - H(f.plano)	Sistemas aromáticos dis- tintamente sus- tituidos.
2920 2850 1450 1385	débil muy débil fuerte media	ν as.-C - H ν s.-C - H σ as.-C - H σ s.-C - H	Grupo metilo.
1690	muy fuerte	ν -C = O	Grupo "oxo" conjugado
3250- 3350 1310 1160- 1170 (b)	fuerte fuerte fuerte	ν -O - H σ -O - H ν -C - O	Grupo hidroxilo.

(a) La muestra se puso en pastilla de KBr. Aparato: Perkin-Elmer 257.

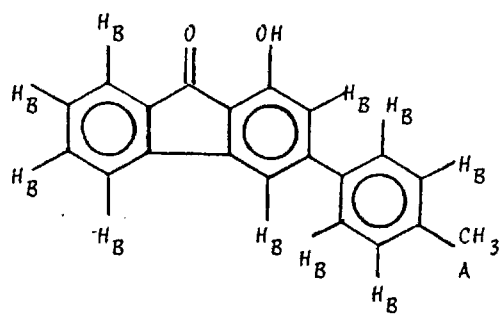
(b) Doblete característico.

El espectro que presenta la tabla 12 demuestra la existencia de un compuesto hidroxí-cetónico, con grupo metilo y sistemas aromáticos distintamente sustituidos.

6.1.6.2.2.- Espectro de RMN.-

La determinación estructural se completó con el espectro de Resonancia Magnética Nuclear, confirmador de la estructura propuesta.

Tabla 13. Espectro de RMN de la 1-hidroxí-3-p-tolil-9-fluorenona(a)



Señal	Desplazamiento δ (ppm)	Multiplicidad	Intensidad	Asignación.
A	2.54	singlete	3 H	$\text{CH}_3\text{-Ar}$
B	7.0-7.8	Multiplete complejo	10 H	Sistemas Aromáticos.

(a) Muestra disuelta en CDCl_3 . Referencia interna TMS. Aparato: Perkin-Elmer. modelo R²12 A.

Como ya se ha dicho anteriormente, debido a la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares del compuesto, con estructura de quelato, impide la aparición del pico correspondiente al protón fenólico.

Así mismo y por las razones ya citadas resulta problemática la asignación de protones en la zona aromática. En la figura 10 se presenta extendida la zona de delta comprendida entre 7.0 y 7.7 unidades.

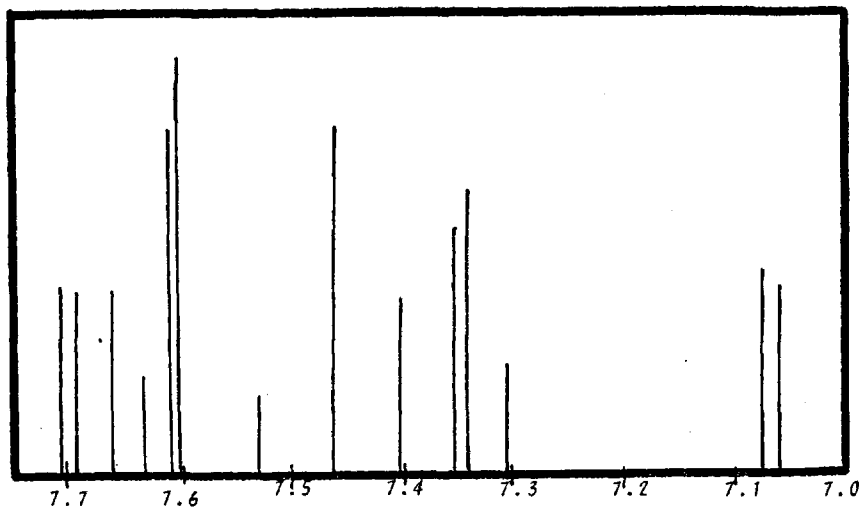


Figura 10.- Espectro de RMN de la 1-hidroxí-3-p-tolil-9-fluorenona en la zona de δ entre 7.0 y 7.7

Aplicando las reglas de SHOOLERY no es posible la estricta asignación de las señales, que sólo se puede intentar mediante el uso de las constantes de acoplamiento.

Así en el caso de los dobletes centrados a 7.07 y 7.70 corresponden a la señal de un protón para cada uno de ellos; y la pequeña constante de acoplamiento: 2 cps, es atribuible a un acopla-

miento meta, que sólo se origina en el anillo aromático soporte de los grupos p-tolilo y fenólico.

Se presentan también otros dos dobletes pertenecientes cada uno de ellos a dos protones situados en posición orto, lo cual se repite en otros dos dobletes; los acoplamientos permiten referirlos a uno orto que justificarían los cuatro protones de cada uno de los otros dos anillos aromáticos, sin embargo los dobletes centrados a 7.45 y 7.62 deben de corresponder al anillo aromático del p-tolilo, y el resto de señales a los cuatro protones adyacentes del otro anillo aromático.

6.1.6.2.3.- Espectro de masas de la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluore-- nona.

Como en casos anteriores se ha completado la investigación haciendo el espectro de masas del compuesto estudiado que ha llevado a su plena identificación y a la determinación estructural. Este espectro de masas se expone a continuación -figura 11-. Se ha llevado a cabo sobre una muestra sólida en un espectrómetro de masas Hitachi M.U. 6R.

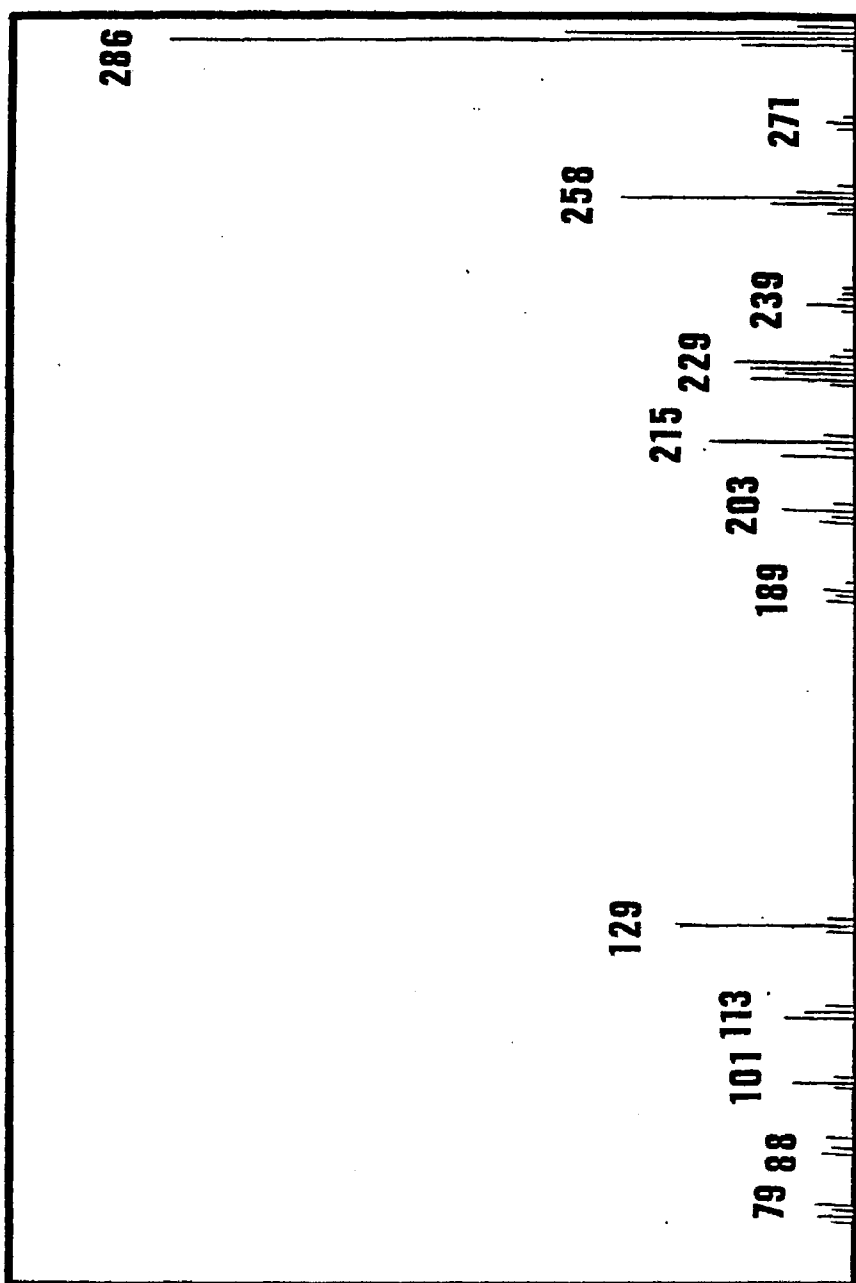
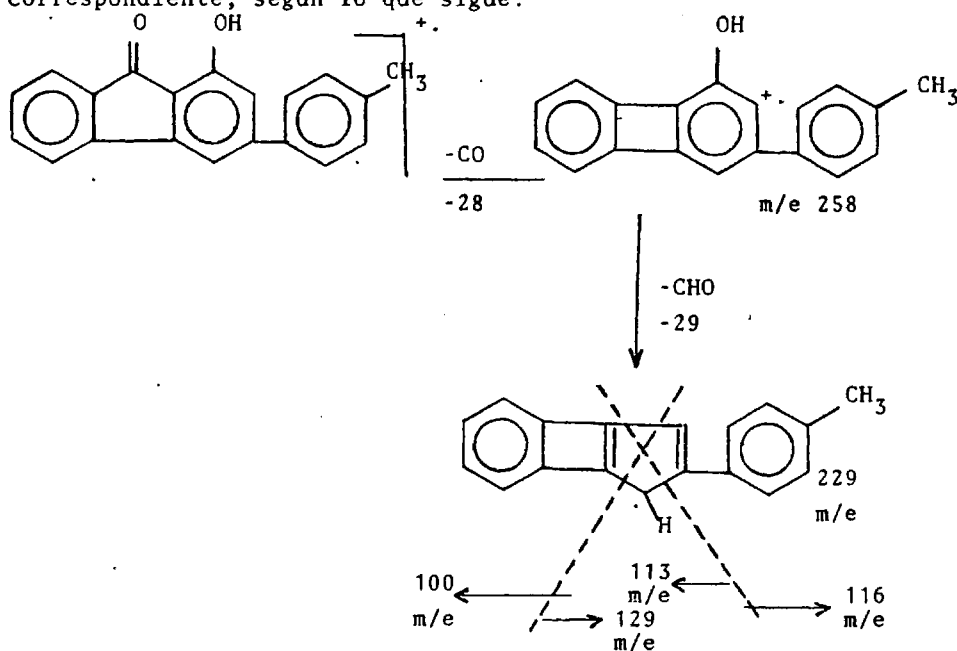


Figura 11. Espectro de masas de la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona.

El número de átomos de carbono del compuesto no es posible de determinar por ésta técnica, no así su peso molecular, que coincide con el propuesto y el fraccionamiento del ión molecular hace posible la determinación de los iones que aparecen en el espectro correspondiente, según lo que sigue:



La formación de iones del tipo de los de m/e 258 y 229 ha sido ya precedentemente descrita (132) y (133).

Como en los casos que preceden aparecen igualmente los iones correspondientes a la serie aromática, justificando en conjunto la estructura del compuesto.

132

6.2.- Estudio de la 1-hidroxi-3-p-
=====

-tolil-9-fluorenona.(PHF)
=====

Como ya hemos establecido, la bibliografía consultada no proporciona información alguna sobre las propiedades de la PHF y este trabajo, fundamentado en ella, no sería realizable ni aún completo si no acompañasen los datos más imprescindibles para el conocimiento sobre sus propiedades, comportamiento, etc., que precisamos. Por ello una considerable parte del trabajo experimental de esta Tesis, antes de sus aplicaciones, ha consistido en:

- 6.2.1. Estudio experimental de su estabilidad térmica.
- 6.2.2. Estudio cromatográfico sobre su pureza.
- 6.2.3. Comportamiento ácido base. Su constante de ionización en DMSO y DMF.
- 6.2.4. Espectros U.V.-Visible en soluciones de DMF y DMSO.
- 6.2.5. Estabilidades de las soluciones de PHF en los disolventes DMF y DMSO.
- 6.2.6. Estudio geométrico teórico de la molécula de PHF para establecer las distancias entre los átomos posibles aportadores de electrones.

que son las propiedades necesarias para su posterior uso como reactivo analítico a los fines que nos proponemos.

6.2.1.- ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO Y TERMICO DIFERENCIAL DE LA PHF.

Como uno de los objetivos de éste trabajo es determinar si la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona se puede considerar como sustancia de composición definida y constante, nos ha parecido lo más oportuno y riguroso hacer su análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial, puede afirmarse que estas técnicas, junto con otras, nos proporcionan la información deseada.

Hemos trabajado sobre una muestra de 12.8 mgs utilizando una balanza térmica Mettler, modelo T2-WR y utilizando las siguientes condiciones de trabajo:

Velocidad de calentamiento: 5°C por minuto.

Sensibilidad ATD: 50 voltios

Velocidad del papel del registro: 6 mm/min.

Como quiera que nos interesa el comportamiento del compuesto en el medio ambiente, la degradación se ha efectuado en presencia de aire.

Las curvas obtenidas se representan en la figura 12.

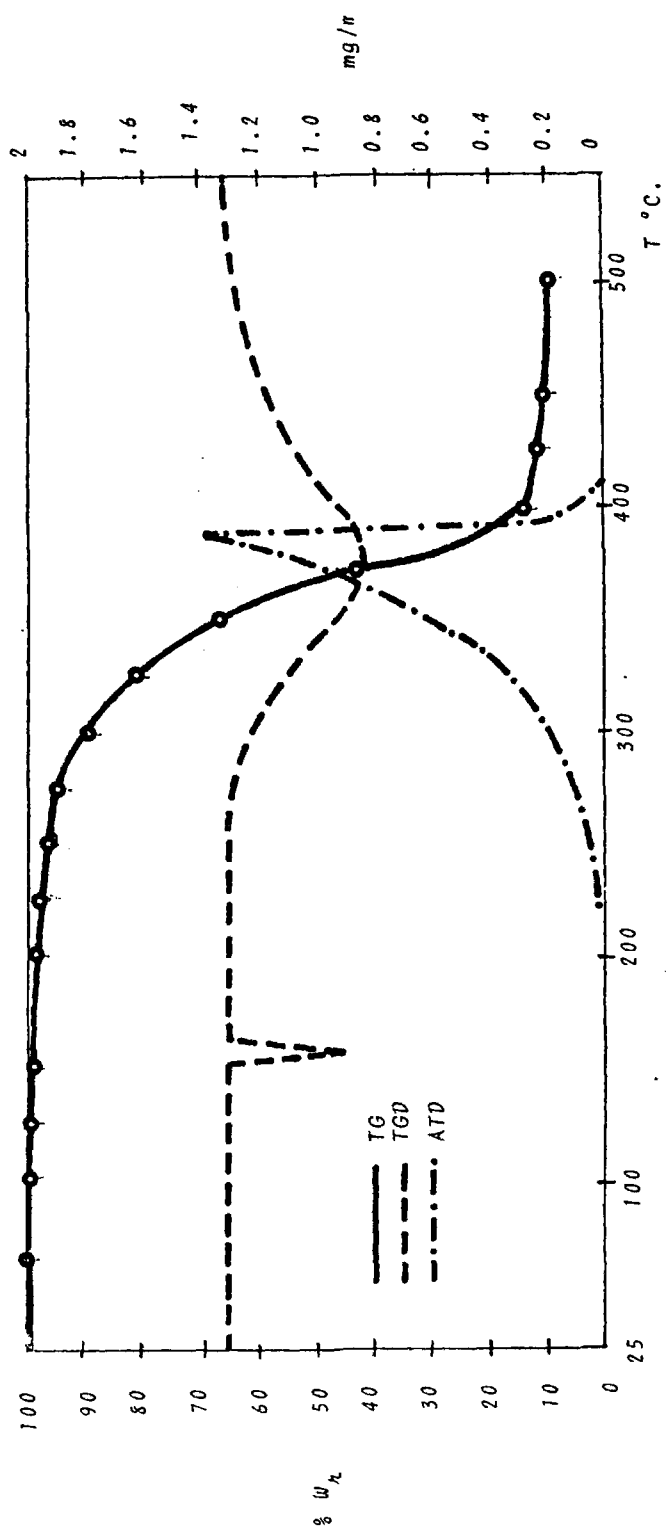


Figura 12.

De la consideración de la figura 12. se llega a obtener--
las siguientes conclusiones:

- 1.- La sustancia es termicamente estable hasta 125°C, pues no hay variación de su masa.
- 2.- Entre 125 y 200°C se pierde menos del 1% de su masa, - dato no significativo y que puede originarse por pequeñas volatilizaciones tras la fusión del compuesto.
- 3.- También se aprecia un proceso endotérmico muy marcado- que se refiere al calor de fusión, que se produce alrededor de 163°C, La gran nitidez del pico obliga a suponer que la sustancia en cuestión es pura y cristalina.
- 4.- Pérdida intensa de masa aparece importante a partir de 275 °C.
- 5.- La velocidad de degradación máxima se presenta a unos- 385 °C.
- 6.- La curva de ATD demuestra la existencia de un proceso- endotérmico de degradación único, lo que también confirma la existencia de un producto único.
- 7.- A 425°C termina la pirolisis pues su masa permanece -- constante, dejando un residuo carbonoso.

6.2.2.- COMPROBACION CROMATOGRAFICA DE LA PUREZA DE LA PHF.

Nos ha parecido el método más seguro y apropiado las cromatografías de gases y la líquido-líquido de alta presión, por los siguientes motivos: alta precisión y brevedad.

6.2.2.1.- Cromatografía en fase gaseosa.

Se realizó sobre la muestra disuelta en cloruro de metile no usando un cromatógrafo PYE UNICAM GCV, con registrador PHILLIPS PH 8220 y computador PYE UNICAM DP 88.

Se ha probado con una amplia variedad de columnas, concretamente cuatro: OV-101, Apiezon L, OV-17 y tricresil-fosfato sobre celite W.A.W.. Resultó que la única aplicable de todas era la citada en último lugar. Las condiciones en las que se ha realizado el cromatograma se indican a continuación:

COLUMNA: Tricresil-fosfato sobre Celite W.A.W., longitud de la columna 4 mts. y 1/8" de diametro exterior.

TEMPERATURA DE COLUMNA: 125°C.

TEMPERATURA CAMARA DE INYECCION: 210°C.

IDENTIFICADOR: Ionización de llama.

TEMPERATURA DEL IDENTIFICADOR: 200°C.

GAS PORTADOR: Nitrógeno

FLUJO DE GAS PORTADOR: 30mls/min.

El tiempo de retención producido en estas condiciones es-- de 20.1 minutos, apareciendo un pico único muy ancho; lo que era - de esperar por la temperatura de trabajo y el mucho tiempo de re-- tención observado en la columna.

Como quiera que ésta cromatografía, no fué por entero sa-- tisfactoria en cuanto a los resultados, hemos decidido la realiza-- ción de la cromatografía liquido-liquido de alta presión.

6.2.2.2.- Cromatografía liquido-liquido de alta presión.

La cromatografía se hizo en un cromatografo WATER, con co-- lumna C-8, lo que ha mostrado la existencia de un producto único,- confirmando los datos que se habian conseguido mediante la utili-- zación de las técnicas precedentes.

El cromatograma es consecuencia de las siguientes condicio-- nes, trabajandoa temperatura ambiente:

COLUMNA: C - 8

DISOLVENTE: Metanol/agua 70/30.

FLUJO: 1.5 mls/min.

DETECTOR: U.V.

LONGITUD DE ONDA: 370 nm.

Con lo que se obtiene un único pico con un tiempo de reten-- ción de 3.55 minutos.

6.2.2.3.- Resumen.

El uso conjunto de todas las técnicas descritas demuestra que, -
la 3-p-tolil-1-hidroxi-9-fluorenona es un producto químicamente --
puro no contaminado por la presencia de los que aparecieron a lo -
largo de la síntesis, ni de otros productos que se hubieran podido
obtener en el último de los pasos.

Los resultados obtenidos permiten concluir que las soluciones
de la PHF con el fin de valorar metales se pueden realizar me-
diante simple pesada.

6.2.3.- ESPECTROS U.V.-VISIBLE DE LA 1-HIDROXI-3-p-TOLIL-9-FLUORE-
NONA EN LOS DISOLVENTES DMF Y DMSO.

Esta parte de nuestro trabajo es una de las más importantes para los fines propuestos, pues indica la región del espectro donde es posible trabajar. Los disolventes, como ya se ha dicho -- son: N,N-dimetilformamida (DMF) y Dimetilsulfóxido (DMSO). Se ha utilizado un espectrofotómetro U.V.-Visible UNICAM. S.P.-1800 con registrador UNICAM AR-25 LINEAL RECORDER. Las cubetas utilizadas son de cuarzo transparentes, de 1 cm de paso óptico, provistas de tapones para evitar evaporaciones del disolvente y posibles contaminaciones.

6.2.3.1.- Espectro U.V.-Visible de la PHF en DMF.

Se ha realizado sobre soluciones obtenidas por dilución de una matriz 10^{-2} M, preparada por pesada, con una precisión de 0.1 mg sobre masas de 0.2 grs, lo que hemos considerado como suficiente, respecto a otras imprecisiones del método.. El intervalo de -- longitudes de onda en que se realizó el espectro está comprendido entre 340 y 600 nm, utilizando como blanco espectrofotométrico disolvente puro.

La figura 13. muestra el espectro U.V.-Visible de una solución 10^{-4} M.

163

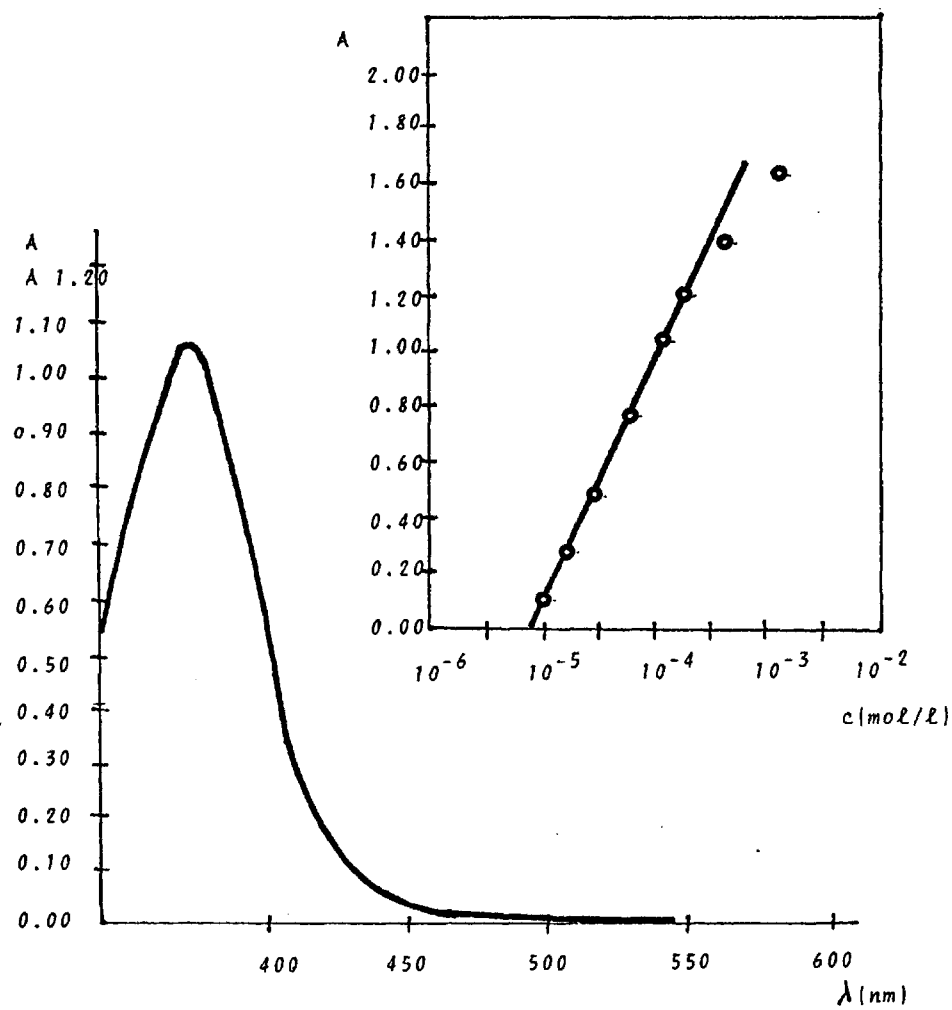


Figura 13. Espectro U.V-Visible de la PHF en DMF.

A continuación se presentan los valores de la absorptividad (a) y de la absorptividad molar (ϵ) conseguidos en el máximo de absorción de 370 nm.:

$$\epsilon = 10.7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

$$a = 37.4 \text{ grs}^{-1} \times \text{litro} \times \text{cm}^{-1}.$$

Se han obtenido, así mismo, los valores de la absorbancia para distintas concentraciones, lo que registra también en la fig. 13., de la cual se deduce que únicamente por encima de concentraciones $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ no se cumple la ley de BEER: desviaciones que se pueden justificar por la formación, en el disolvente utilizado, de pares de iones.

6.2.3.2.- Espectro U.V.-Visible de la PHF en DMSO.

Se ha preparado por pesada una solución 10^{-2} M del compuesto en DMSO. La solución matriz preparada ha servido para obtener otras más diluidas. La precisión en la pesada ha sido, como en el apartado anterior, de 0.1 mgs en 0.2 grs de masa pesada, lo que se ha considerado como suficiente. El intervalo de longitudes de onda en que se realizó el espectro está comprendido entre 340 y 600 nm., utilizando como blanco el disolvente puro.

La figura 14. muestra el espectro U.V.-Visible de una solución 10^{-4} M .

A continuación se presentan los valores de la absorptividad (a) y de la absorptividad molar (ϵ) conseguidos en el máximo de ab

145

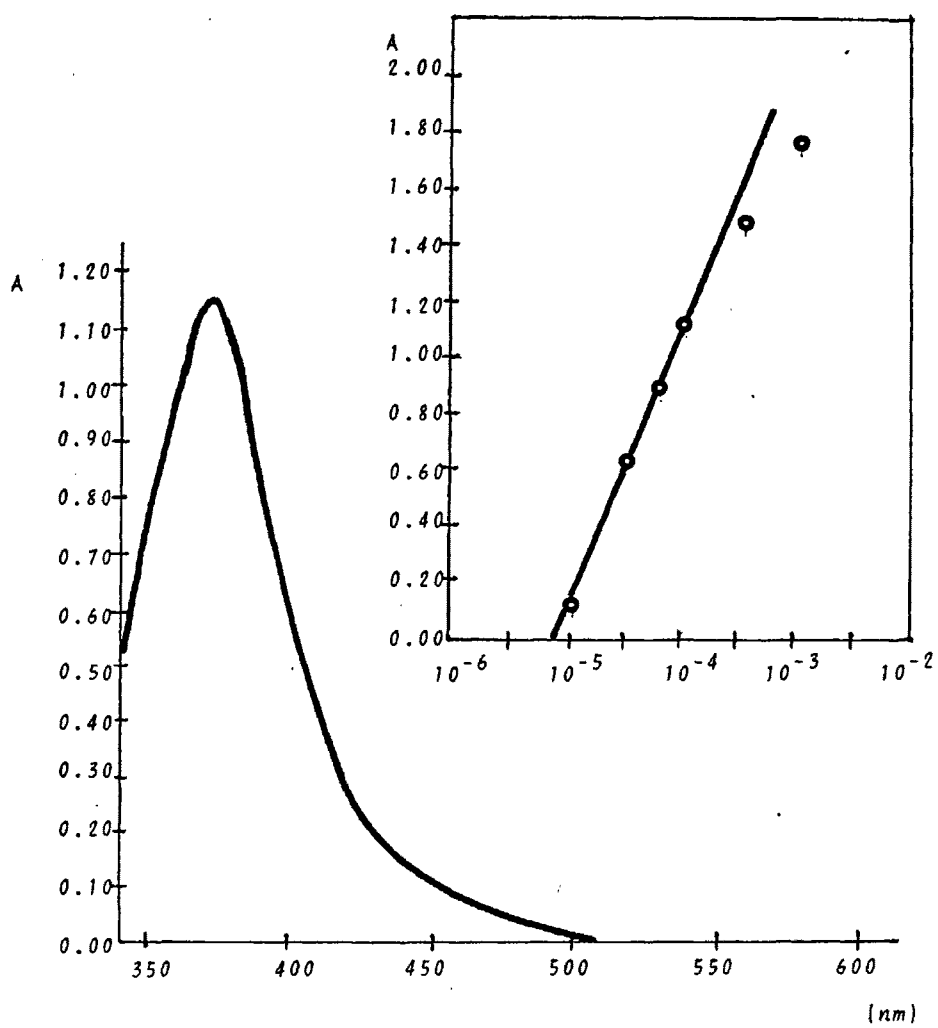


Figura 14. Espectro U.V.-Visible de la PHF en DMSO.

soorción de 373 nm.

$$\epsilon = 11.5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

$$a = 40.2 \text{ grs}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Se han obtenido; así mismo, los valores de la absorbancia - para distintas concentraciones, lo que se registra también en la - fig 14., de la cual se deduce que únicamente por encima de concen- traciones 5×10^{-4} deja de cumplirse la ley de BEER; desviaciones- que pueden ser explicadas en función de la formación de pares de - iones en el disolvente utilizado.

6.2.4.- Cálculo de las constantes de ionización de la 1-hidroxí-3-

-p-tolil-9-fluorenona, en N,N-dimetilformamida y en dimetilsulfóxido.

Se ha considerado de interés el conocimiento de ambas constantes de ionización para la investigación a desarrollar.

6.2.4.1.- Cálculo de la constante de ionización en DMSO.

La bibliografía nos facilita numerosos procedimientos para la determinación de constantes de ionización de diversos solutos en disolventes no acuosos. Nos ha parecido el más adecuado el descrito por KOLTHOFF, CHANTOONI y SMAGOWKI (134), usando de medidas espectrofotométricas. Que utilizaron por primera vez para ácidos carboxílicos y fenoles en disolventes como la DMF y el DMSO. Consiste en hacer medidas de absorbancia, y con ello el cálculo de la absorptividad molar del ácido sin ionizar, así como de su base conjugada; esto se consigue por la adición de un ácido fuerte, por ej.: sulfúrico, para bloquear la ionización del ácido débil; de aquí -- que las medidas realizadas en esa circunstancia se refieran al ácido sin ionizar. Además, la ionización completa puede conseguirse mediante solución tampón a base de trimetilamina y bromato de tetrametilamonio. El proceso termina con el cálculo de las concentraciones del ácido no ionizado y del ionizado; y de estos datos se obtiene la constante de ionización.

En el caso del dimetilsulfóxido como disolvente el espec--

tro del soluto en presencia de una sal de amonio cuaternario y de trimetilamina 0.01 M, medida a 450 nm, presenta un valor, la absorptividad, de $\epsilon = 7.6 \times 10^4$. Si las medidas se hacen en solución de ácido sulfúrico 0.01 M el valor de la absorptividad molar igual a 9.7×10^4 , cuando la longitud de onda es igualmente de 450 nm. Las cubetas son las descritas precedentemente y con sus correspondientes tapones.

El blanco espectrofotométrico contiene los mismos componentes que la solución a medir excepto la PHF misma.

En la tabla 14 se presentan los valores obtenidos para la absorbancia a 450 nm, de soluciones distintas del reactivo en dimetilsulfóxido, a partir de estos se calculan los de la constante de ionización.

$C^M \times 10^4$	A	$[A^-] \text{ M} \times 10^4$	$[HA] \text{ M} \times 10^4$	K_{HA}^i
1	0.093	0.011	0.989	$1.2_2 \times 10^{-8}$
2	0.141	0.016	1.984	$1.2_9 \times 10^{-8}$
3	0.173	0.019	2.981	$1.2_1 \times 10^{-8}$
4	0.213	0.023	3.977	$1.3_3 \times 10^{-8}$
5	0.238	0.025	4.975	$1.2_6 \times 10^{-8}$
6	0.271	0.028	5.972	$1.3_1 \times 10^{-8}$
7	0.295	0.030	6.970	$1.3_0 \times 10^{-8}$
8	0.328	0.033	7.967	$1.3_6 \times 10^{-8}$

Tabla 14. Valores de la constante de ionización de la 1-hidroxí-3-p-tolil-9-fluorenona en dimetilsulfóxido.

De la consideración de los valores de la tabla 14. resulta que la constante de ionización del PHF en DMSO es aproximadamente de 1.3×10^{-8} , para soluciones en torno a 10^{-4} M . La temperatura a lo largo del experimento se ha mantenido constante para todas las soluciones e igual a 25°C . No se han tenido en cuenta las va-

riaciones de la fuerza iónica puesto que ésta es baja y apenas varía con las concentraciones a las que se trabaja.

6.2.4.2.- Cálculo de la constante de ionización en DMF.

El procedimiento seguido en éste apartado es el mismo al descrito anteriormente para el mismo cálculo en DMSO.

El valor de la absorptividad molar para el caso del anión del ácido y a una longitud de onda de 450 nm es de 6.9×10^4 , mientras que en solución de ácido sulfúrico 0.01 M. el encontrado para ϵ a la misma longitud de onda es de 9.3×10 . Se establece en la tabla 15, los datos encontrados para las constantes de acidez del fenol ha distintas concentraciones.

$C^M \times 10^4$	A	$[A^-] M \times 10^4$	$[HA] M \times 10^4$	K_{AH}^i
1	0.037	0.004	0.996	$1.6_1 \times 10^{-9}$
2	0.074	0.006	1.994	$1.8_0 \times 10^{-9}$
3	0.093	0.007	2.993	$1.6_4 \times 10^{-9}$
4	0.112	0.008	3.992	$1.6_0 \times 10^{-9}$
5	0.139	0.010	4.990	$2.0_0 \times 10^{-9}$
6	0.158	0.011	5.989	$2.0_2 \times 10^{-9}$
7	0.176	0.012	6.988	$2.0_6 \times 10^{-9}$
8	0.195	0.013	7.987	$2.1_1 \times 10^{-9}$

Tabla 15. Valores de la constante de ionización de la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona en N,N-dimetilformamida.

De los datos expuestos en la tabla 15. se puede concluir - que la constante de ionización de la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona en DMF tiene un valor aproximado a 2.0×10^{-9} , para soluciones en torno a 10^{-4} M del fenol. La temperatura a lo largo de todo el experimento se ha mantenido constante para todas las soluciones

e igual a 25 °C. No se han tenido en cuenta las modificaciones en la fuerza iónica puesto que ésta es baja y varía muy poco con las concentraciones utilizadas.

6.2.4.3.-Conclusiones.-

El PHF se comporta como un ácido muy débil en DMF y DMSO, con unas constantes de ionización de 2.0×10^{-9} , para el primero y de 1.3×10^{-8} , para el segundo. Se trata de un ácido muy débil, monoprótico, y que en su molécula existe un ión hidrogeno fenólico ionizable cuando el disolvente es DMF o DMSO. Por lo tanto es de esperar que la PHF sustituya su hidrógeno fenólico por cationes metálicos y puede usarse, desde un punto de vista analítico, para formar quelatos metálicos de utilidad cuali y cuantitativa.

6.2.5.- Estudio de la estabilidad de las soluciones en DMF y DMSO

 de la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona.

Hemos considerado los espectros de absorción en la región U.V.-Visible de la PHF disuelta en DMF y DMSO. Recordamos que los máximos de absorción para este compuesto era de 370 nm para el caso de la DMF como disolvente y 373 nm. para el caso del empleo del DMSO resultando en ambos casos bandas muy anchas.

Seguidamente hacemos unos ensayos sobre las estabilidades de las soluciones de la PHF en dichos disolventes. Así mismo su comportamiento frente a los factores: tiempo, temperatura, luz, etc.

6.2.5.1.- Efecto tiempo

Se ensaya aquí la estabilidad de las soluciones de la PHF en DMF y DMSO. Para ello se han utilizado soluciones de concentraciones 10^{-4} M. y conseguidas como hemos descrito anteriormente.

La absorbancia de tales soluciones se ha determinado en el intervalo de longitudes de onda entre 340 y 600 nm., utilizandose el disolvente puro como blanco espectrofotométrico en cada caso. Se ha empleado cubetas herméticas ya descritas de 1 cm de paso óptico. Cada vez que se tomaron muestras de las soluciones se reforzó la estabilidad del resto mediante borboteo de nitrógeno para tener atmósfera inerte. Las mediads se realizaron inmediatamente después de preparar las soluciones, tomándose éste momento como el inicial $t = 0$.

Las soluciones se han protegido siempre de la luz, envolviendo los recipientes en papel de aluminio ennegrecido por una ca

ra. Las medidas se han realizado a tiempos progresivamente mayores.

Los resultados obtenidos muestran que en estas condiciones las soluciones del reactivo 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona son estables, sin que se produzcan alteraciones en su espectro U.V.-Visible, al menos durante 30 días que fué el tiempo estudiado como muestra la figura 15 que sigue.

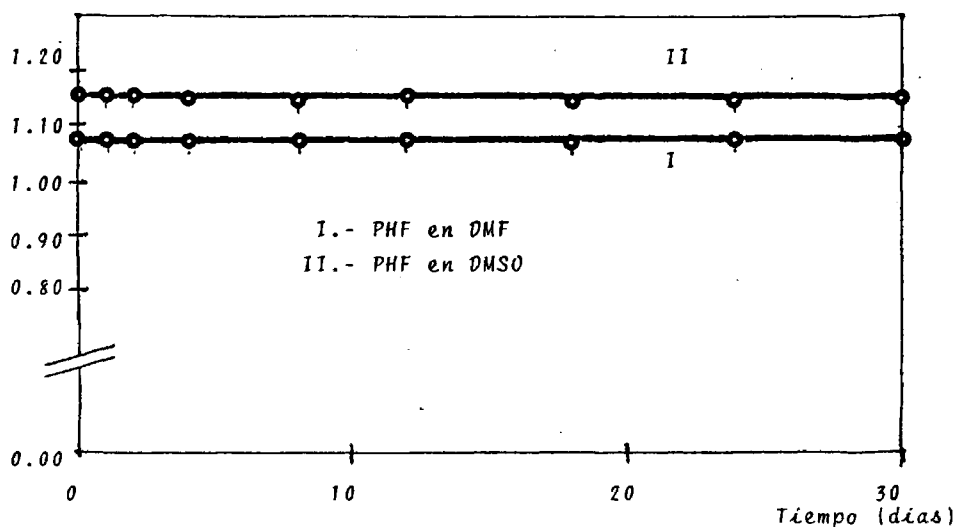


Figura 15. Estabilidad de las soluciones de PHF en DMF y DMSO con el tiempo.

6.2.5.2.-Efecto temperatura.-

Aquí se ha comprobado la estabilidad, considerando las variaciones del espectro U.V.-Visible de soluciones de la PHF en DMF y DMSO preparadas en idénticas condiciones al apartado anterior. La estabilidad se ha medido a varias temperaturas.

Se ha realizado durante periodos distintos de tiempo y en medio termostático, para diversas temperaturas. Estas han sido: 0,

10, 20, 30, 40, 50, 60 y 70°C. y durante periodos de tiempo de 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos para cada una de las temperaturas.

Se han hecho experiencias dobles, pues un grupo se mantuvo todas las soluciones protegidas de la luz, y en el otro se expusieron a la luz del laboratorio.

Las mediciones se hicieron una vez atemperadas las soluciones, lo que suponía un cambio de estado, cuando se congelaba a 0°C y 10 °C el DMSO.

La figura 16 que sigue informa que ninguna de las temperaturas elegidas afecta a la absorbancia de las mismas; por ello las soluciones de PHF es estable entre 0 y 70 °C, durante dos horas, que ha sido el tiempo estudiado, a cualquiera de ellas.

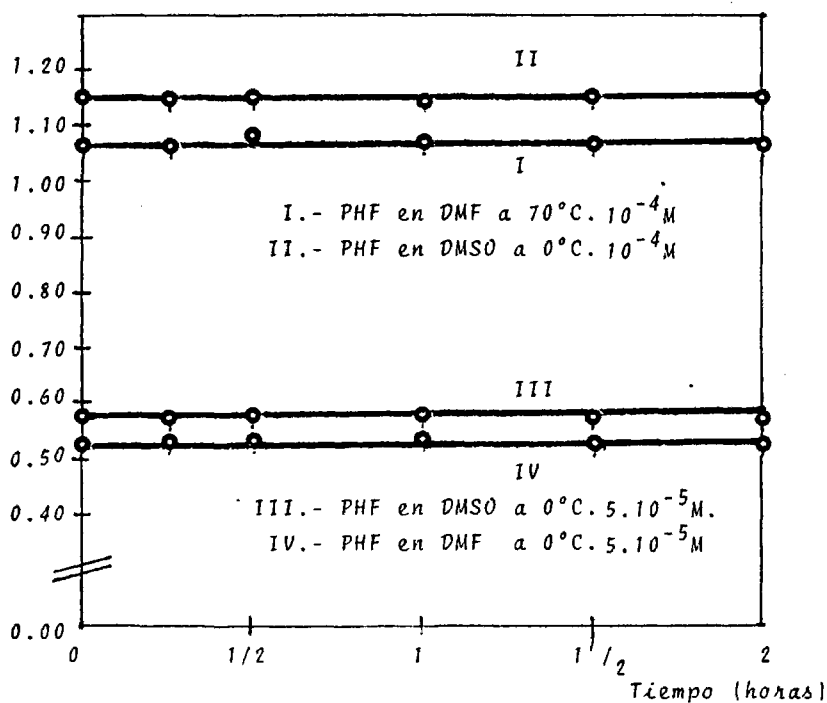


Figura 16. Estabilidad térmica de las soluciones de PHF en DMF y DMSO a 0 y 70 °C.

6.2.5.3.- Efecto_luz.

Se ha comprobado experimentalmente la acción que ejercen las radiaciones sobre las soluciones de la PHF en DMF y DMSO e idénticamente preparadas a los casos anteriores. Las temperaturas a las que se ha trabajado ha sido, en todos los casos, la ambiente.

Las radiaciones utilizadas han sido: solar directa, U.V.-- de unos 252 nm. y otra de unos 320 nm.; estas dos últimas se han conseguido por un sistema Cromatolux 2L. Los resultados obtenidos se recogen en lo siguiente: Las dos soluciones presentan fluorescencia intensa por la acción de la U.V., mientras que no los disolventes. Se comprobó que los espectros de las soluciones de PHF no se modifican después de haber sido sometidas a radiaciones solares durante 144 horas. En el caso de la utilización de radiaciones U.V. durante una hora no se modificaron los espectros de absorción.

Los disolventes sirvieron de blanco espectrofotométrico, las cubetas han sido las precedentemente descritas, las soluciones ensayadas se mantuvieron en atmósfera inerte.

La figura 17. recoge los resultados obtenidos para las radiaciones U.V. y para soluciones 10^{-4} M y 5×10^{-5} M.

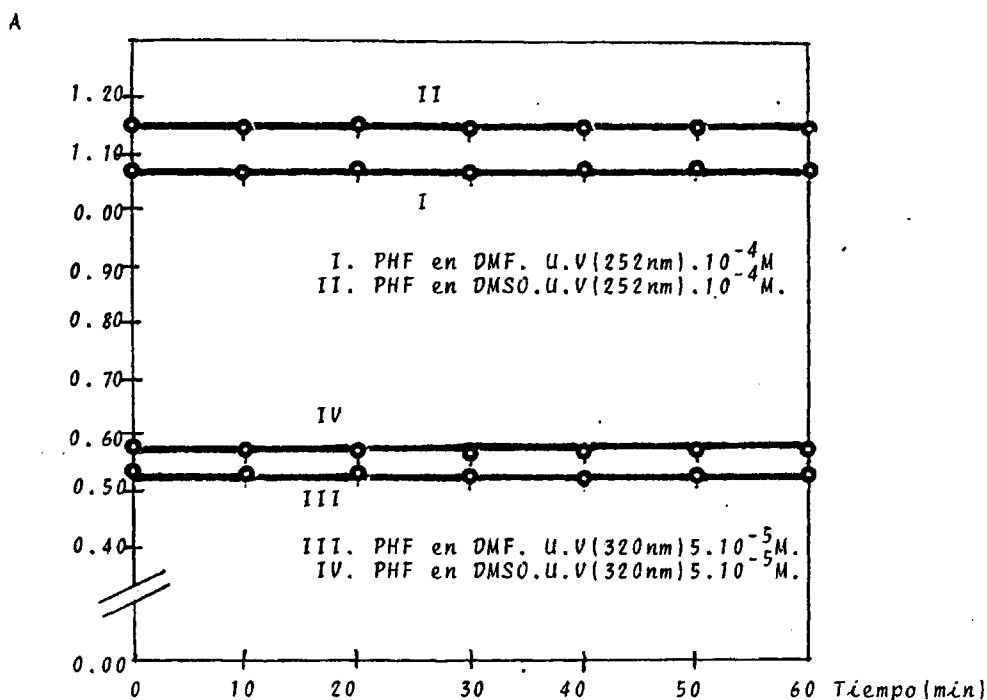


Figura 17. Estabilidad de las soluciones de PHF en DMF y DMSO frente a radiaciones U.V. de distinta λ .

6.2.5.4.- Efecto ambiente.

Soluciones idénticas a las anteriores contenidas en el --- frasco almacén se dejaron destapadas, tomando como cero el instante en que se realiza la primera medida.

Las soluciones una vez preparadas se han destapado y en -- contacto con la atmósfera. Se aprecia que en la primera hora no se modificaron los espectros de absorción del reactivo en todos los - casos. A partir de ese tiempo se ha observado aparece efecto hipocrómico. El fenómeno se atribuye a que el disolvente absorbe humedad, lo que provoca como es lógico, un aumento en la ionización de

la PHF como se muestra en la figura 18.

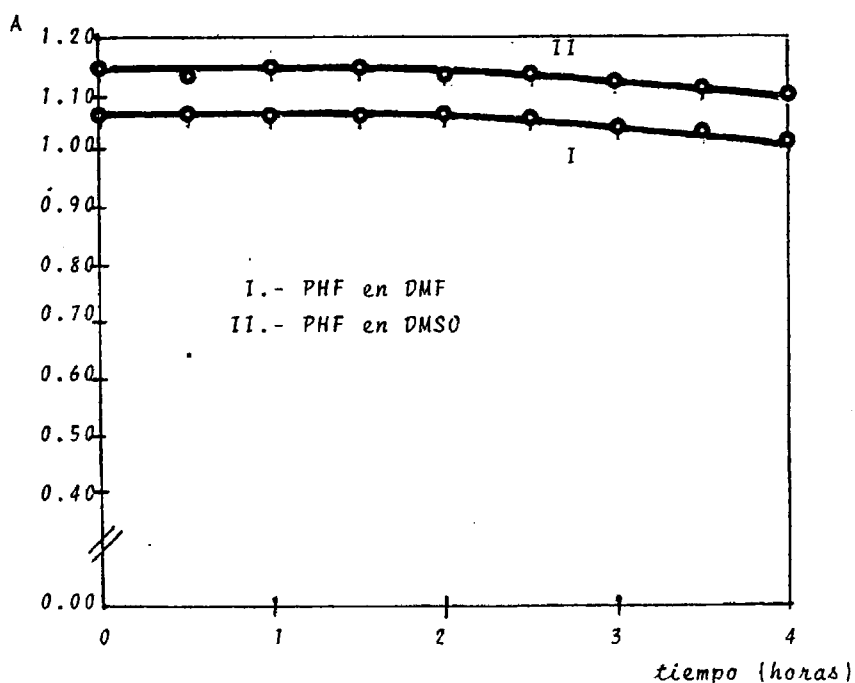


Figura 18.- Efecto del medio ambiente sobre las soluciones de PHF en DMF y DMSO

Los resultados obtenidos permiten concluir que para trabajar por espectrofotometría de absorción con la PHF, es preciso hacerlo en un ambiente seco. Por eso se burbujearon las soluciones con nitrógeno seco; pudiéndose emplear cualquier otro gas inerte que no contenga humedad.

6.2.5.5.- Efecto fuerza iónica.

Ahora se considera el efecto fuerza iónica respecto a la ionización de la PHF. Se ha trabajado con valores de fuerza iónica iguales o inferiores a 0.05, debido a que ha concentraciones sali-

nas elevadas hay que tener en cuenta la formación de pares de iones en estos disolventes.

A las soluciones de PHF en DMF y DMSO $10^{-4}M$, se les agregaron: perclorato de litio, perclorato sódico y nitrato sódico (debido a que estas sales están totalmente ionizadas y no forman complejos con la PHF, vease más adelante), hasta transformar la fuerza iónica entre 0.01 y 0.05.

Se ha encontrado que en el caso de fuerza iónica 0.02 o menor no aparecen efectos algunos sobre las soluciones. Por encima de ésta fuerza iónica y hasta su valor de 0.05 se produce efecto hipocrómico débil sobre las bandas de 370 nm en DMF y de 373 nm en DMSO; éste efecto es ligeramente superior en la DMF. Sin embargo en ambos casos los efectos son inferiores al 2% medidos en el máximo de absorción.

El procedimiento ha sido idéntico a los casos anteriores y se ha utilizado como blanco una solución del disolvente en cuestión excepto la misma PHF.

La figura 19 muestra los resultados obtenidos..

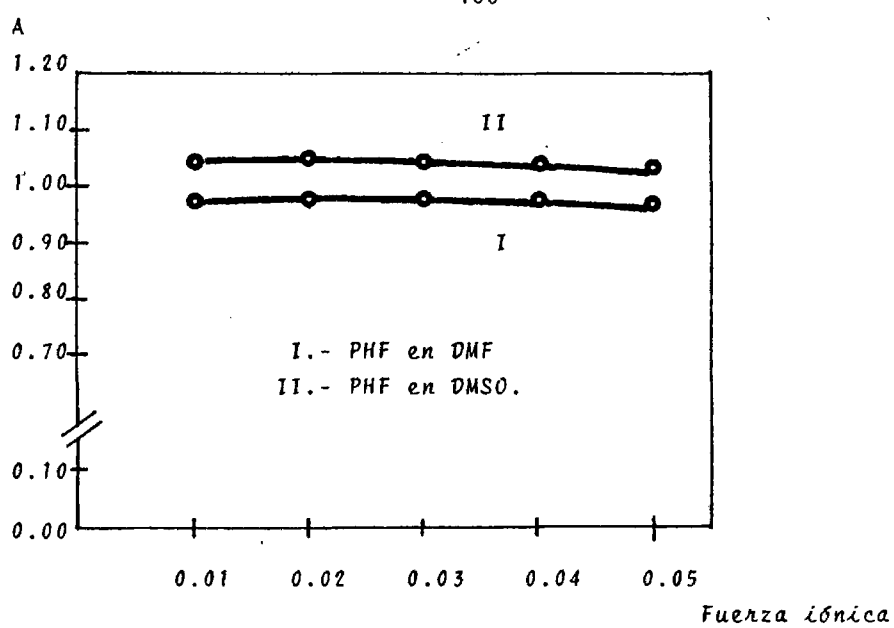
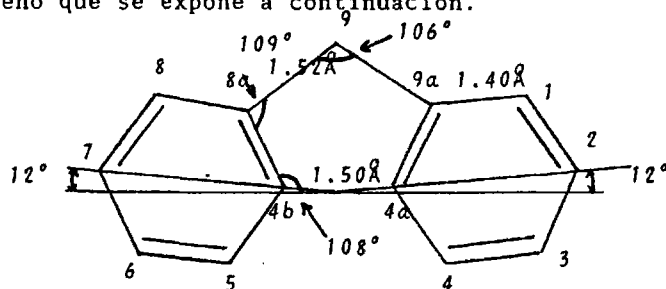


Figura 19.- Efecto de la fuerza iónica sobre las soluciones de PHF en DMF y DMSO.

6.2.6.- Estudio geométrico de la molécula de PHF, consecuencias --
 teóricas.

Hemos basado éste estudio en los trabajos de HÖGER, HENSEN y KRAUSE (135), quienes han establecido la geometría de la molécula de fluoreno que se expone a continuación.



Sobre ésta idea hemos realizado una consideración teórica en cuanto a los sustituyentes sobre el núcleo del fluoreno. En el átomo de carbono 9 se admite una hibridación sp^3 y según el esquema el ángulo de enlace de éste átomo tiene que estar ligeramente distorsionado. Cuando se introduce un grupo "oxo" en tal carbono debe adoptar hibridación sp^2 trigonal, con lo que aumentará el valor del ángulo de enlace del carbono 9 y simultáneamente un acortamiento en el enlace entre los carbonos 9 y 8a y por otro lado sucederá lo mismo entre el 9 y el 9a, puesto que los enlaces $\sigma_{sp^3-sp^2}$ pasan a ser del tipo $\sigma_{sp^2-sp^2}$, con un cierto carácter de doble enlace por estar ocluidos en estructuras deslocalizadas. El carbono 9 verá alargado su enlace con el oxígeno del grupo "oxo" perdiendo parcialmente el carácter del doble enlace. Por todo lo cual no es disparatado suponer que ambos se vean compensados, si además

se considera la distancia de enlace entre el átomo de carbono 1 y el oxígeno fenólico es teóricamente 1.40 \AA , resulta así una distancia entre éste oxígeno y el otro de unos 3 \AA . Lo que justifica que seguramente no serán quelados los cationes de pequeño volumen y baja carga, lo que realmente sucede.

6.2.7.-Material, aparatos y productos químicos utilizados.

6.2.7.1.- Aparatos utilizados.

- Balanza térmica. METLLER, modelo T2-WR.
- Cromatógrafo de gases. PYE UNICAM GCV. Registrador PHILLIPS PH 8220, computador PYE UNICAM DP 88.
- Cromatógrafo liquido-liquido. WATER modular.
- Espectrofotómetro U.V.-Visible. UNICAM SP-1800, registrador AR-25-lineal-recorder.
- Cubetas de cuarzo PYE UNICAM.
- Balanza monoplato: SARTORIUS WERKE tipo 2602.
- Baño termostático. SELECTA INVESTER mod 138.
- Refrigerador. EDESA F-175.
- Lámpara U.V. CROMATOLUX 2L serie 33 T 245.

6.2.7.2.- Material de vidrio.

- Matraces aforados de distintas capacidades
- Termómetros de precisión.
- Pipetas.
- Nitrógeno N-48.

Todo el material volumétrico es contrastado para conocer en todo momento el ámbito de imprecisión en que trabajamos.

6.2.7.3.- Productos químicos.

- | | |
|------------------------|--------------------------------|
| --Cloruro de metileno. | --Acido sulfúrico. |
| --Trimetilamina. | --Bromato de tetrametilamonio. |

--Perclorato de litio	-- Perclorato sódico
--Nitrato sódico	-- Dimetilsulfóxido
--N,N-dimetilformamida	-- Sodio metálico.

Todos los productos químicos cumplen las normas de la Amer. Chem .
Soc.

165

6.3.- La PHF como reactivo analí-
=====

tico cualitativo.
=====

Confirmamos que no existe ningún antecedente bibliográfico respecto al uso de la PHF como reactivo analítico cualitativo. Este es el motivo de que nos hayamos propuesto en realizar un trabajo sistemático sobre la acción del compuesto respecto de bastantes cationes, en medios de DMF y DMSO. Hemos llegado a conocer de esta manera la selectividad de éste reactivo que, como era de esperar - teniendo en cuenta los grupos funcionales que presenta, es escasa, sin embargo las sensibilidades encontradas en muchos de los casos - son muy elevadas.

6.3.1.- Soluciones empleadas.

6.3.1.1.- Solución de PHF.

Se prepararon dos por dilución de 0.2863 grs del reactivo-sintetizado por nosotros, en 100 mls de DMF y la misma cantidad en 100 mls de DMSO, sobre los disolventes puros como ya se ha establecido. De estas soluciones matriz se prepararon otras más diluidas - llegando a soluciones $10^{-3}M$, que siempre se mantuvieron en ambiente anhidro.

6.3.1.2.- Soluciones de los cationes ensayados.

Se emplearon sales lo suficientemente solubles en el disolvente utilizado.

Se prepararon soluciones $10^{-2}M$ olares en el catión y por dilución de ellas pasaron a otras de concentración $10^{-3}M$ que fueron las utilizadas. Las soluciones una vez preparadas y hasta el momen

to de su utilización, se han guardado en ambiente anhidro.

La tabla 16 presenta las sales utilizadas en la preparación de las soluciones.

Cati6n	Ani6n		Cati6n	Ani6n	
	DMSO	DMF		DMSO	DMF
Cu^{2+}	NO_3^-	NO_3^-	Co^{2+}	NO_3^-	NO_3^-
Cr^{3+}	Cl^-	Cl^-	Fe^{3+}	NO_3^-	NO_3^-
Mn^{2+}	NO_3^-	NO_3^-	K^+	Cl^-	Cl^-
Zn^{2+}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	NO_3^-	NO_3^-
Ce^{3+}	NO_3^-	NO_3^-	Li^+	NO_3^-	NO_3^-
Al^{3+}	NO_3^-	NO_3^-	Mg^{2+}	NO_3^-	NO_3^-
Pb^{2+}	NO_3^-	Cl^-	Be^{2+}	NO_3^-	NO_3^-
Ag^+	NO_3^-	Cl^-	Ca^{2+}	NO_3^-	NO_3^-
Hg^{2+}	Br^-	Cl^-	Zr^{4+}	NO_3^-	NO_3^-
La^{3+}	NO_3^-	NO_3^-	Cd^{2+}	Cl^-	NO_3^-
Sn^{2+}	NO_3^-	Cl^-	Sr^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
Ni^{2+}	NO_3^-	NO_3^-	Ti^{4+}	NO_3^-	NO_3^-

Tabla 16.

Cuando fu6 necesario ciertas sales se disolvieron por agitación magn6tica en recipientes herm6ticos.

6.3.2.- Instrumentación.

Se ha utilizado un espectrofotómetro U.V-Visible de doble haz UNICAM- SP-1800, con un registrador AR-25 LINEAR-RECORDER. Las cubetas empleadas son de cuarzo, de un cm de paso óptico y provistas de sus correspondientes tapones.

6.3.3.- Sistemática para la experimentación de las reacciones entre la PHF y los distintos cationes.

El método propuesto es el siguiente: en matraces aforados de 10 mls se añaden 2 mls del reactivo, 10^{-3} M, en el disolvente elegido, y a continuación, agitando, 1 ml de la solución del catión a ensayar, en el mismo disolvente, después se enrasa con el disolvente. El espectro U.V.-Visible se hace en la región comprendida entre 350 y 700 nm, utilizando como blanco espectrofotométrico una solución que contenía todos los componentes de la que se iba a medir, en idéntico volumen, exceptuando la del catión a ensayar. La temperatura ha sido siempre la ambiente, realizándose las medidas inmediatamente de su preparación y permaneciendo las cubetas tapadas.

6.3.4.- Resultados.

No se produce absorción por ninguno de los cationes a concentraciones 10^{-4} M, que interfirieran con las medidas pretendidas.

Los resultados se consideran efectivos (+) siempre que se

presenta un máximo de absorción en la región barrida del espectro.

La tabla 17 resume los resultados obtenidos:

CATION ENSAYADO	DMF	DMSO	CATION ENSAYADO	DMF	DMSO
Cu(II)	+	-	Co(II)	+	+
Cr(III)	-	+	Fe(III)	+	+
Mn(II)	-	-	K(I)	-	-
Zn(II)	+	-	Na(I)	-	-
Ce(III)	+	-	Li(I)	-	-
Al(III)	-	+	Mg(II)	-	-
Pb(II)	+	-	Be(II)	-	-
Ag (I)	-	-	Ca(II)	-	-
Hg(II)	+	-	Zr(IV)	+	-
La(III)	+	-	Cd (II)	+	-
Sn (II)	-	+	Sr(II)	-	-
Ni(II)	+	+	Ti(IV)	+	-

Tabla 17. Resultado de las reacciones entre la PHF y diversos cationes en DMF y DMSO.

De la consideración de la tabla que precede se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- 1.- Las selectividades en los dos disolventes no son idénticas.
- 2.- En DMF los cationes efectivos son: Cu(II), Zn(II), Ce(III), Pb(II), Hg(II), La(III), Ni(II), Co(II), Fe(III), Zr(IV), Cd(II) y Ti(IV), lo que representa el 50 % de los ensayados.
- 3.- En DMSO los que presentan reacción efectiva son: Sn(II), Cr(III), Al(III), Ni(II), Co(II) e Fe(III), lo que supone un 25 % de los ensayados.
- 4.- El disolvente DMSO es más selectivo que la DMF, si bien con menores sensibilidades.
- 5.- Únicamente tres cationes presentan reacción efectiva en ambos disolventes: Co(II), Ni(II) e Fe(III). Porque a pesar que el Cu(II) da también reacción positiva en DMSO esta tiene una sensibilidad tan baja como para no ser aquí considerada.

6.3.5.- Valores de las absorptividades molares para las reacciones positivas.

En este apartado se expresan los valores de las absorptividades para las reacciones que han dado positivas en cada uno de los disolventes, aunque solo sean datos aproximados, puesto que, serían

necesarios estudios exhaustivos de cada una de las reacciones. Sin embargo sirve para una primera aproximación sobre la sensibilidad de la reacción. Los resultados se muestran en las figuras 20 y 21.

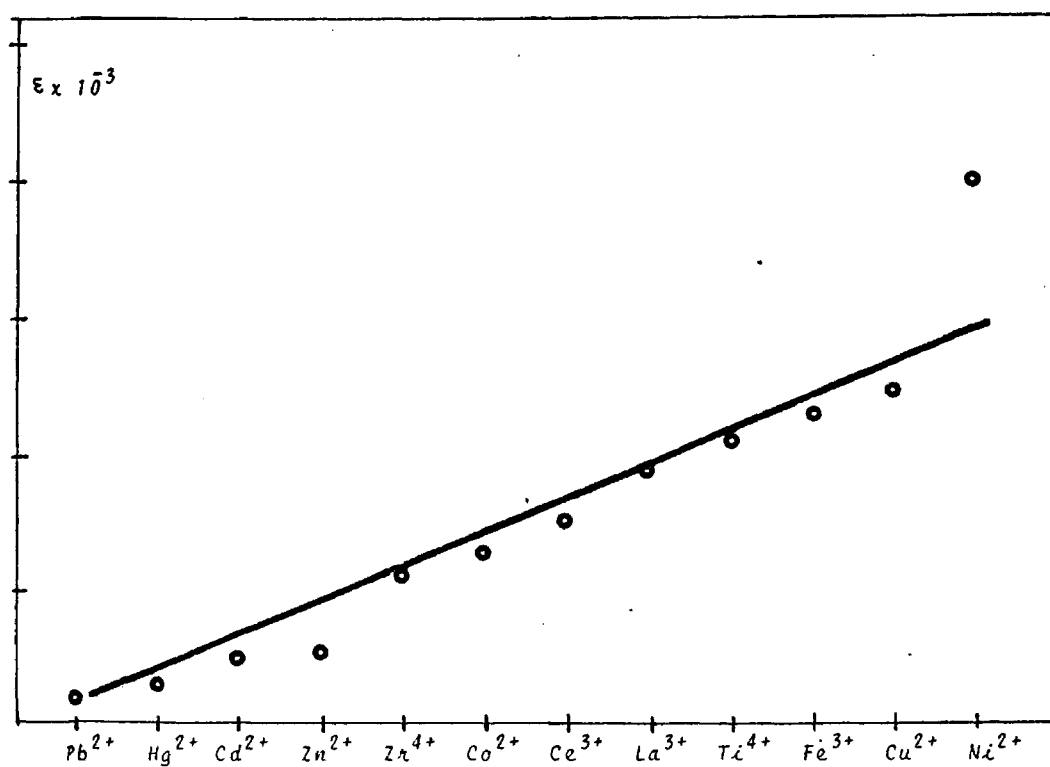


Figura 20. Valores de ϵ para los cationes que han dado positiva la reacción en DMF

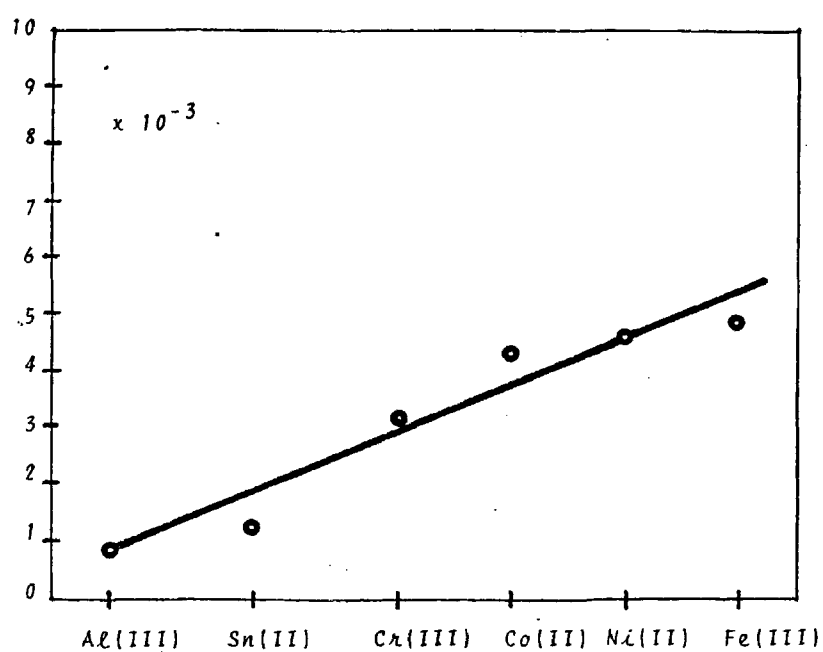


Figura 21.- Valores de E para los cationes que han dado reacción positiva en DMSO.

173

6.4.- Estudio experimental del com-
=====

portamiento de varios cationes
=====

en DMF y DMSO.
=====

Resulta pues que los cationes Fe(III), Co(II) y Ni(II) son los únicos de los 24 considerados que dan reacción positiva con la PHF en los disolventes DMF y DMSO. Los complejos considerados se estudiarán más adelante, a fin de poner a punto métodos para su valoración, estequiometría y constantes.

Seguidamente se consideran las propiedades del mayor interés de los tres que afectan a la formación de complejos en la pareja de disolventes.

6.4.1.- Propiedades generales.

La capacidad de los cationes a reaccionar con los ligandos depende de un buen número de factores; sobre el tema se ha trabajado intensamente. Nosotros comentaremos someramente diferencias y analogías que los afectan y no nos es posible, en esta memoria, llevar a cabo su consideración exhaustiva. Los factores a los que nos referimos son: configuración electrónica y estado redox, solubilidad y solvatación, capacidad complejante y espectros de absorción.

6.4.1.1.- Configuración electrónica y estados redox.

Los elementos Fe, Co y Ni son típicos de transición, por lo que disponen de subcapas incompletas. Las estructuras son: d^5 , d^7 y d^8 para el Fe(III), Co(II) y Ni(II) respectivamente. Dichos estados de oxidación son los más frecuentes y estables; así los estados de oxidación inferiores a II se encuentran solo con ligandos π -ácidos. Los valores crecidos de los potenciales terceros de

ionización indican igualmente que resulta difícil para el Níquel-- estados de oxidación superiores a II. Estas generalizaciones tan e lementales no justifican los estados redox en cada caso, pues in-- terviene numerosos factores, de los que citaremos: a) potenciales de ionización de los átomos; b) radios iónicos; c) estructura electrónica; d) naturaleza de los ligantes correspondientes; e) estereo química del ión complejo o de la red cristalina y f) naturaleza de los disolventes.

Las soluciones se han preparado de manera que contemos se-- guramente con los estados de oxidación citados.

6.4.1.2.- Solubilidad y solvatación.

Con el fin de conseguir la mayor solubilidad de los catio-- nes Fe(III), Co(II) y Ni(II), se dispusieron en forma de nitratos-- producidos del elemento. Todos ellos presentan una solubilidad su-- perior a la necesaria para la consecución de los complejos en am-- bos disolventes.

Al tratar el hierro metálico por ácido nítrico diluido y - caliente, en exceso, se produce nitrato férrico, con desprendimiento de NO y formación de agua. Agentes oxidantes muy enérgicos (ácido nítrico concentrado) llegan a pasivar el hierro. Exactamente - se puede decir lo mismo respecto al níquel, soluble fácilmente en ácido nítrico diluido, cuando el ácido es concentrado se pasiva. - en la solución conseguida el níquel es divalente. En el caso del - cobalto y en ácido nítrico diluido se disuelve con lentitud, proceso que se acelera al calentar por eliminarse uno de los productos-- de reacción (NO), formandose en este caso una sal cobaltosa.

Como dijimos, los iones metálicos, están intensamente solvatados tanto en DMF como en DMSO y las energías de los enlaces oxígeno-metal es mayor en el caso del DMSO pues el catión se solvata más intensamente.

Estos cationes presentan en solución coordinaciones 6 para los estados de oxidación II y III. En dichos disolventes el Fe(III) Co(II) y Ni(II) presentan coordinación seis (136), (137). La conclusión es que en tales condiciones la coordinación es octaédrica. Las energías de los enlaces de dichos cationes con el oxígeno y en los dos disolventes decrecen en el siguiente orden: Fe(III) > Ni(II) > Co(II) (138), lo mismo que sucede con el disolvente agua.

6.4.1.3.- Los cationes Fe(III), Co(II) y Ni(II) y su poder complejante.

Dichos cationes son típicos de transición, provistos de subcapas incompletas, por lo que presentan en la formación de complejos comportamientos diversos. Los iones metálicos presentan situaciones extremas, que SCHWARZENBACH denominó grupos A y B. El A incluye los cationes con configuraciones electrónicas de gas noble -- por lo que las fuerzas más significativas en la formación de este tipo de complejos son electrostáticas. Por eso el oxígeno y el fluor los ligan con mayor intensidad que a otros átomos donantes de electrones. En cuanto al grupo B lo integran cationes que disponen de una subcapa d completamente llena, por lo que sus iones son de gran volumen y por consiguiente deformables, disponiendo en sus complejos de enlaces típicamente covalentes. La carga es el factor

determinante en el grupo A de la tendencia al complejamiento, así como su radio; en el B dicha tendencia la condiciona la distinta electronegatividad entre el catión y el átomo donante.

Los cationes que estudiamos son de la clase C y participan de las propiedades de los A y B. Carga, tamaño y potencial de ionización es lo que condiciona el predominio de una u otra.

En la tabla 18. se presentan los valores de estas propiedades para los cationes referidos.

CATION	RADIO IONICO*	CARGA	ELECTRONEGATIVIDAD	POTENCIALES DE IONIZACIÓN.		
				1°	2°	3°
Fe	0.55	+3	1.96(139)	7.90	16.18	30.64
Ni	0.73	+2	1.91(139)	7.63	18.15	
Co	0.74	+2	1.90(139)	7.86	17.05	

Tabla 18

*La bibliografía no muestra concordancia en el valor de estos radios, pero sí en el orden.

La consideración de los datos que preceden permite establecer lo siguiente:

- 1.- Como el catión Fe (III) dispone de gran carga y radio-pequeño, tiende a coordinarse con átomos del tipo oxí-

geno, fluor o nitrógeno. por lo que se comporta más como catión del tipo A.

- 2.- Los de la primera serie de transición, Ni y Co divalentes, presentan energías de ionización crecientes del Co al Ni y simultáneamente un decrecimiento del radio iónico. De acuerdo con la regla de IRVING y WILLIAMS (140) resulta que la estabilidad de sus complejos crece de manera progresiva hasta el Cobre.
- 3.-El Co(II) se asemeja más a los metales del grupo A, mientras que el Ni(II) está en un nivel intermedio, participando de las propiedades de los dos grupos.

Es evidente que en la capacidad de complejamiento de tales cationes son de suma importancia las circunstancias siguientes:

- a) Tamaño y carga, digamos, efecto polarizante, influye decisivamente en la estabilidad de los complejos.
- b) Efectos consecuencia del campo cristalino.
- c) Clase de catión, pues de la clase A originan complejos más estables con ligandos cuyo átomo donante sea nitrógeno, o xígeno o fluor. Por el contrario los de la B los constituyen con los átomos más pesados de las familias del N, O o Fluor.

Sin embargo es preciso recalcar que las reglas citadas no siempre se cumplen, y que el orden de estabilidad de los complejos es posible siga un orden distinto del preestablecido. Por eso cuando el ligando es nitrosodiciano metanoamida la estabilidad sigue -

el orden $\text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$ (141), disueltos en DMF y DMSO, si el disolvente es DMF aparece mayor estabilidad. Los iones en DMF y DMSO como ligantes, forman complejos que siguen el orden de estabilidad -- precedente (138), $\text{Fe(III)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$.

Si la interacción entre el catión y el ligando es meramente electrotática resulta que las constantes de estabilidad para los -- complejos de cationes de idéntica carga son inversamente proporcionales al radio del catión lo que lleva a la secuencia $\text{Fe(III)} > \text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$.

Las relaciones entre electronegatividad de los iones metálicos y constantes de estabilidad de sus complejos conduce al orden -- $\text{Ni(II)} > \text{Co(II)}$, como estableció CHAPMANN (142), para el ligando -- glicina.

6.4.2.- Método de preparación de soluciones de concentración conocida de Fe(III) , Ni(II) y Co(II) en DMF y DMSO.

Se parte del metal de pureza tipo cuatro nueves para Fe(III) Co(II) y Ni(II) , con superficie brillante. El metal se toma por pesada luego se disuelve en ácido nítrico reactivo diluido, a continuación el pequeño balón de 100 cm³ que contiene la solución nítrica -- del metal se le añade xileno reactivo y se le acopla un sistema de DEAN-STARCK, para eliminar el exceso de nítrico y agua que contiene. Después se elimina mediante evaporación cuidadosa en un baño de arena a 100 °C el xileno, hasta pesada constante (evaporación total -- del disolvente). Los residuos se disolvieron totalmente en el disol

vente apropiado.

En el caso de los tres metales se realizó la misma experiencia pero disolviendo el residuo en agua y valorando a continuación la solución del metal así obtenida. Los resultados han mostrado -- la bondad del método para preparar soluciones.

6.4.2.1.- Preparación de una solución de Fe(III) de concentración conocida, como nitrato, en DMF y DMSO.

Se opera como se ha establecido previamente en el párrafo anterior, mediante la pesada de 0.2130 grs de hierro en el caso de la DMF y 0.2249 en el del DMSO, en ambos casos se empleó ácido nítrico reactivo acuoso de concentración 20% C_V^M , mediante calefacción suave. Una vez eliminado el xileno los residuos se disolvieron en 50 mls de DMF y DMSO, preparandose a partir de estas y por dilución otras de concentración $10^{-3}M$, utilizando material aforado contrastado.

6.4.2.2.- Preparación de una solución de Co(II) de concentración conocida, como nitrato, en DMF y DMSO.

Se opera como se ha establecido previamente en el párrafo anterior, mediante la pesada de 0.2964 grs de cobalto en el caso de la DMF y 0.2921 en el del DMSO, en ambos casos se empleó ácido nítrico reactivo acuoso de concentración 40% C_V^M , mediante calefacción suave. Una vez eliminado el xileno los residuos se disolvieron en 50 mls de DMF y DMSO, preparandose a partir de estas y por dilución otras de concentración $10^{-3}M$, utilizando material aforado contrastado.

6.4.2.3.- Preparación de una solución de Ni(II) de concentración conocida, como nitrato, en DMF y DMSO.

Se opera como se ha establecido previamente, mediante la pesada de 0.3125 grs de Níquel en el caso de la DMF y de 0.2433 grs en el del DMSO, en ambos casos se empleó ácido nítrico reactivo acuoso de concentración 20% C_V^M , mediante calefacción suave. Una vez eliminado el xileno los residuos se disolvieron en 50 mls de DMF y DMSO, preparándose a partir de estas y por dilución otras de concentración 10^{-3} M, utilizando material aforado contrastado.

6.4.3.- Espectros de absorción en la región U.V-Visible de los cationes Fe(III), Co(II) y Ni(II), en DMF y DMSO como disolventes.

Las sales de los elementos de la serie d -con orbitales ocupados parcialmente- presentan color en la zona visible. Se debe a las transiciones electrónicas que se producen en sus orbitales de baja energía, por absorber radiación visible.

Las absorciones en éste caso son débiles, pues sus absorptividades molares (ϵ máx.) fluctúan entre 1 y 50. Esto es consecuencia de que la intensidad de un color es de naturaleza estadística y crece al aumentar la posibilidad de la transición electrónica causa del color.

La posición del máximo de absorción como la intensidad de la absorción es variada puesto que, la energía de los orbitales d -depende del campo eléctrico creado por las moléculas o aniones próximas al catión. También aparecen colores motivados por la transferencia de carga de un catión a los iones o moléculas que coordina o al revés (transferencia de carga). Las bandas producidas son mucho

ximas al catión. También aparecen colores motivados por la transferencia de carga de un catión a los iones o moléculas que coordina o al revés (transferencia de carga). Las bandas producidas son mucho más intensas que las d-d, que incluso son ocultas.

Incluso el disolvente origina modificaciones puesto que -- cambia la posición del máximo de absorción e incluso la intensidad -- según el lugar que ocupe en la serie espectroquímica.

Considerado el fenómeno de transferencia de carga desde el punto de vista de la T.O.M., solo en casos extremos resulta apreciable la diferencia entre las transiciones d-d y de transferencia de carga, ya que ambas son transiciones entre O.M. del conjunto que incluye el átomo central y las especies a él coordinadas.

Seguidamente se exponen los espectros de absorción que hemos conseguido en los dos disolventes, empleando como blanco espectrofotométrico el propio disolvente utilizado.

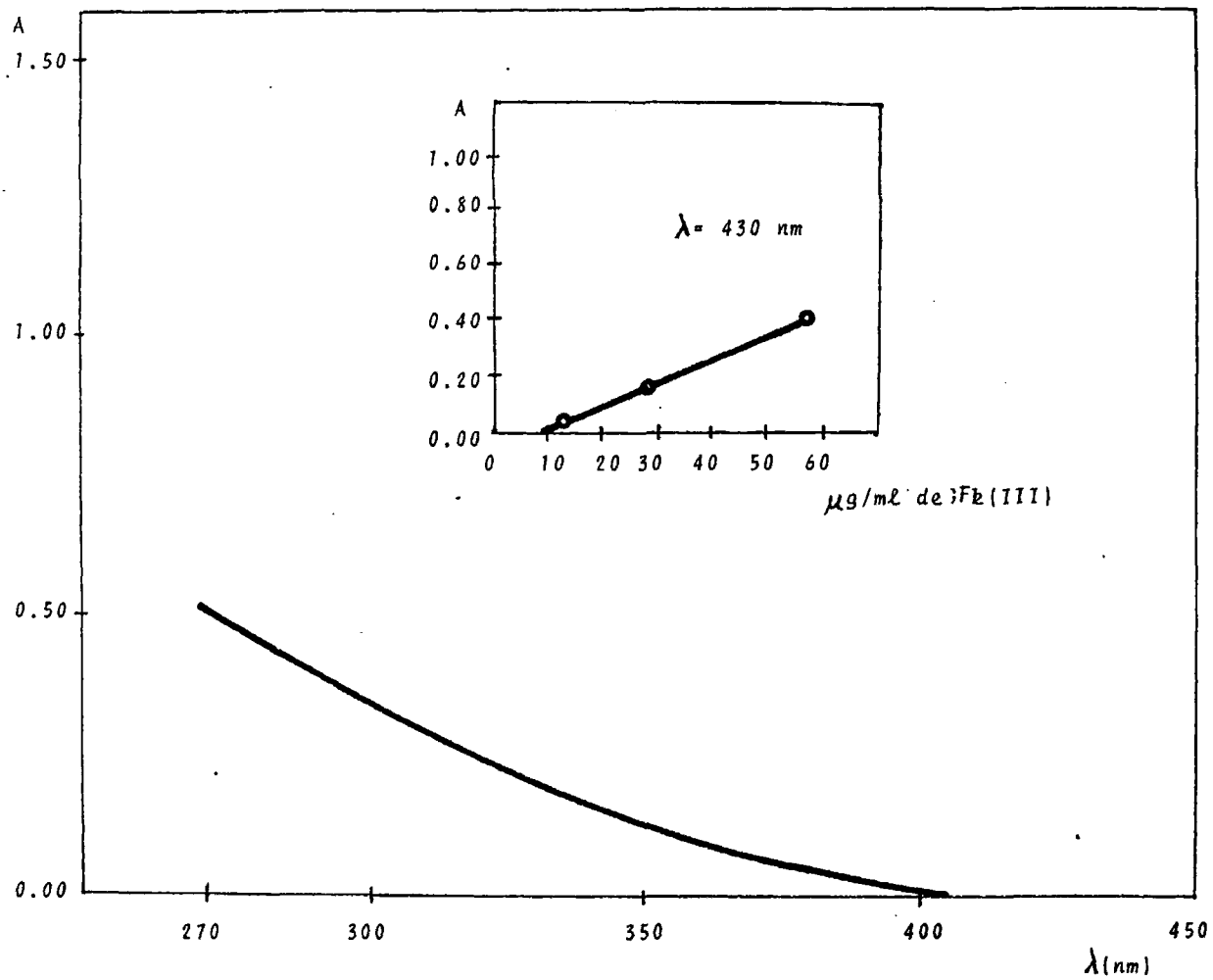


figura 22. espectro U.V.-visible del Fe(III) en $\text{DME}_{4\text{U}}$ en forma de nitrato, de una solución 10^{-4}M .

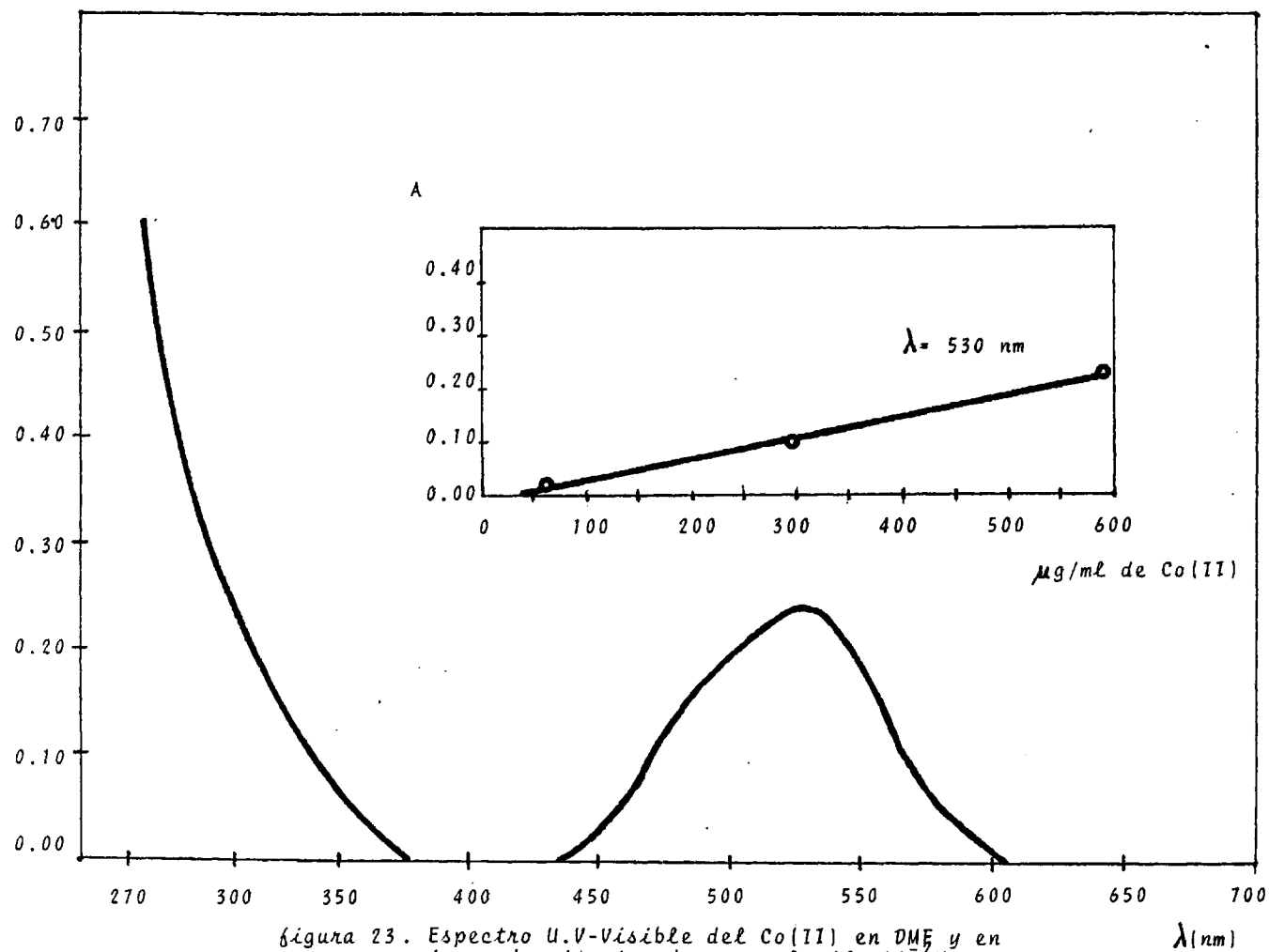


figura 23. Espectro U.V-Visible del Co(II) en DMF y en forma de nitrato, de una solución $10^{-2} M$.

467

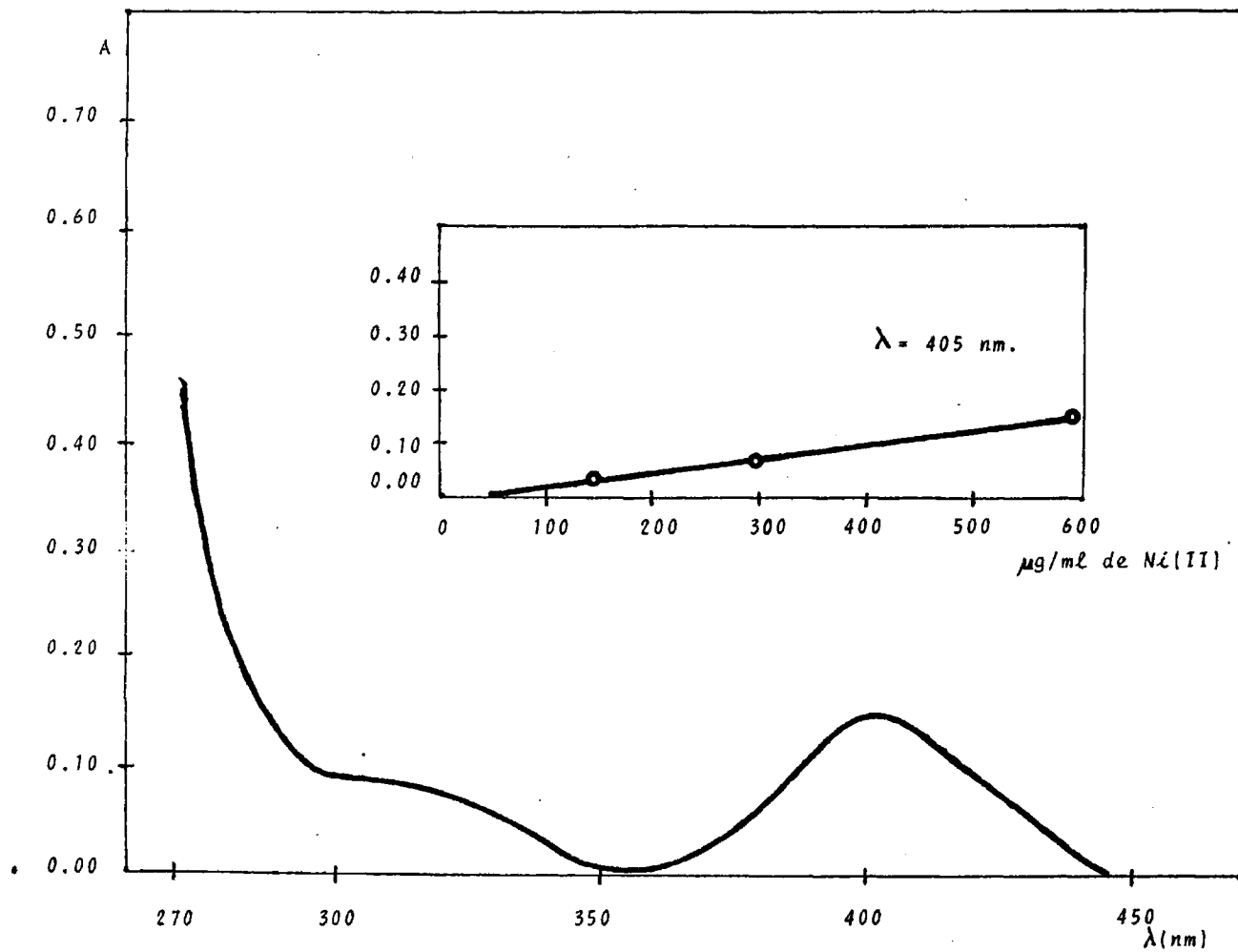


figura 24. Espectro U.V.-Visible del Ni(II) en DMF y en forma de nitrato, de una solución 10^{-2} M.

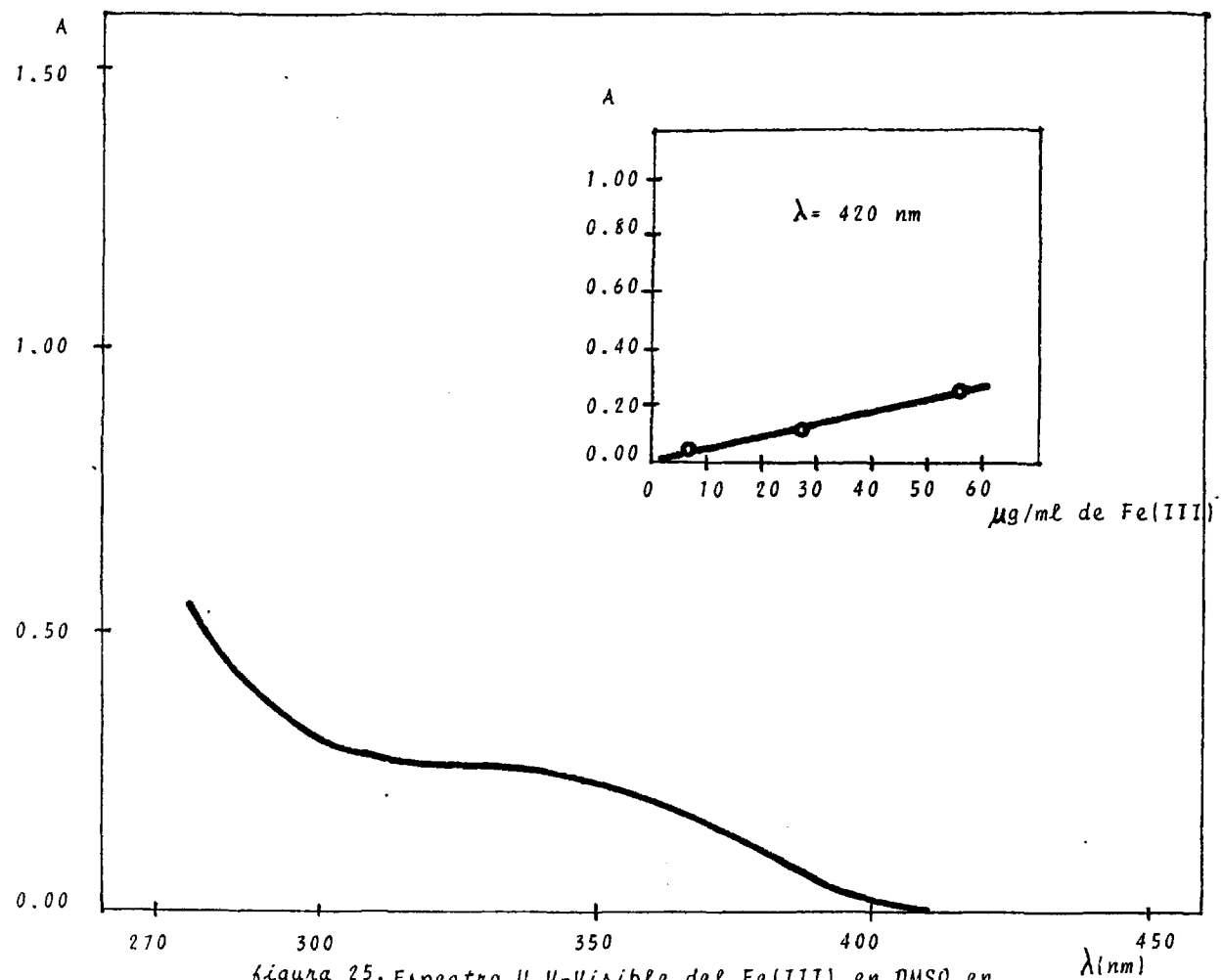


figura 25. Espectro U.V-Visible del Fe(III) en DMSO en forma de nitrato, de una solución 10^{-4} M.

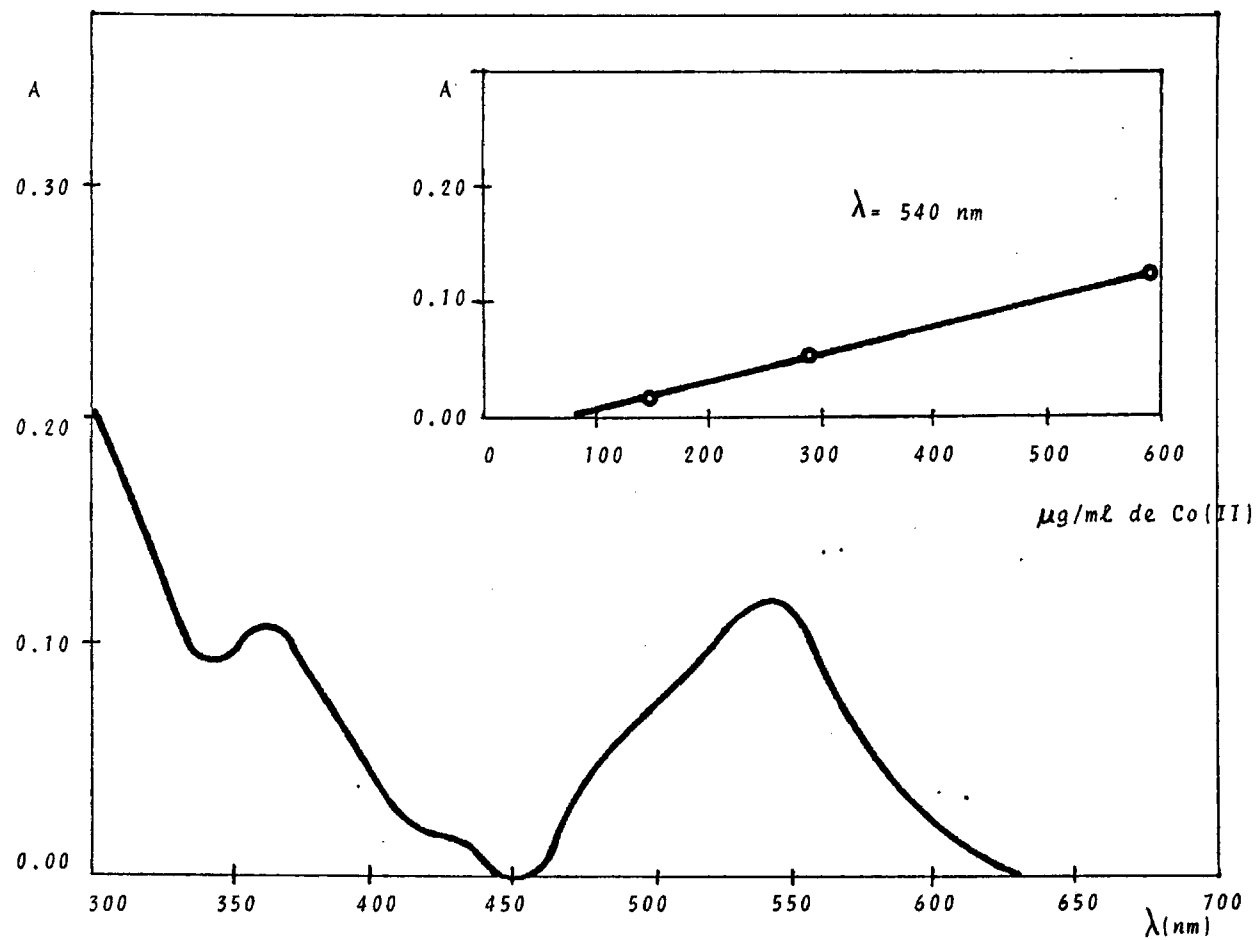


figura 26. Espectro U.V.-Visible del Co(II) en DMSO y en forma de nitrato, de una solución 10^{-2} M.

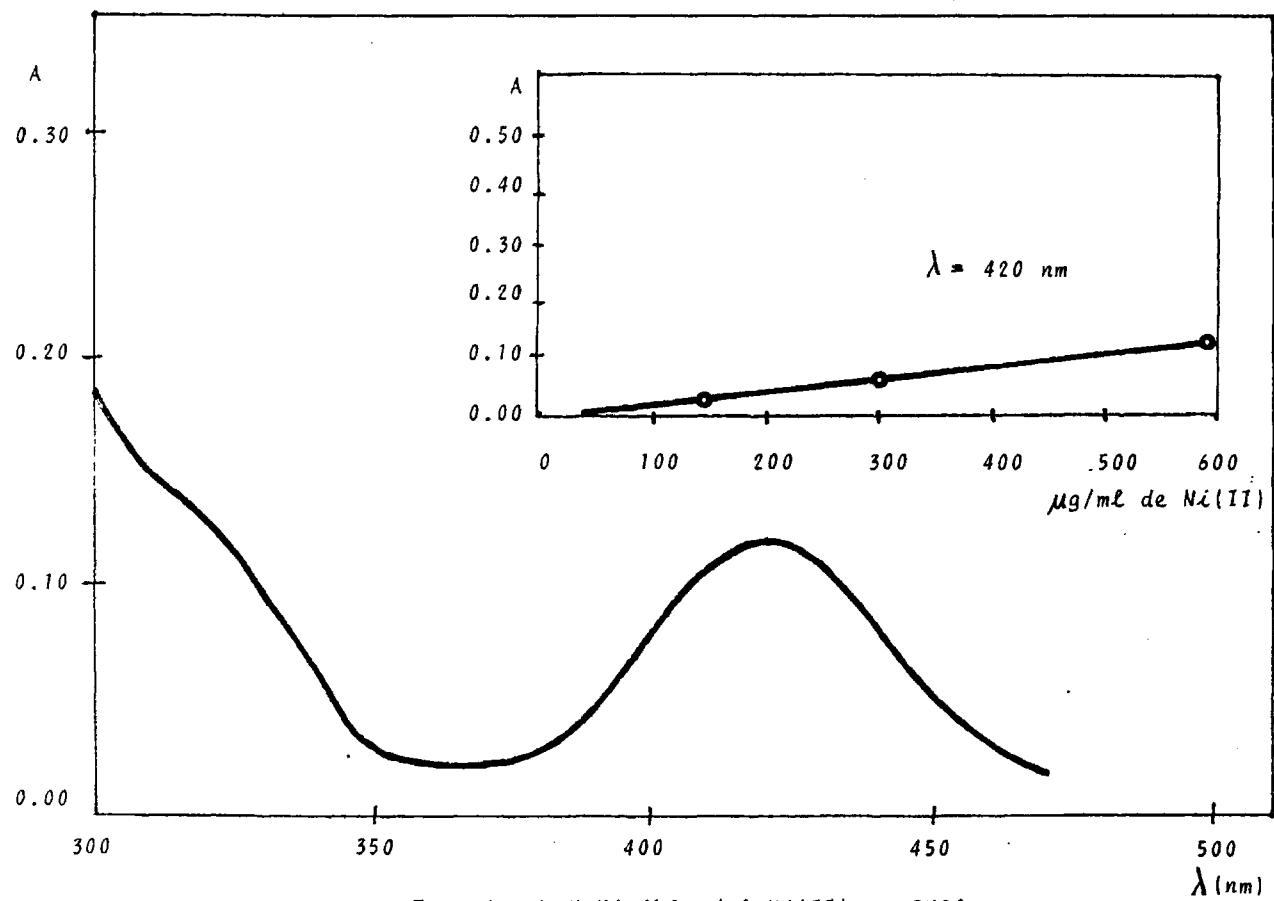


figura 27 Espectro U.V-Visible del Ni(II) en DMSO y en forma de nitrato, de una solución 10^{-2} M .

6.4.4.-Resultados.

La tabla 19 resume los datos conseguidos de la comparación de los espectros de los cationes en los dos disolventes, respecto al que presentan en agua.

CATION	AGUA		DMF		DMSO	
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}
Fe(III)	-	-	-	-	-	-
Co(II)	510	8	530	24	540	12
Ni(II)	400	6	405	15	420	12

Tabla 19.

De la tabla anterior se pueden extraer las siguientes conclusiones:

a) λ_{\max} crece del agua a la DMF; b) las bandas de absorción presentan batocromía del agua al DMSO y a la DMF; c) en la serie espectroquímica los citados disolventes se ordenan según: $H_2O > DMF > DMSO$. d) de la consideración de los espectros resulta que los cationes de referencia no absorben en la zona visible objeto de trabajo, a las concentraciones usadas. Esto se traduce en una interferencia nula.

6.5.- Estudio y aplicaciones analíti-
=====
cas de los complejos que forman
=====
la PHF y los cationes: Fe(III),
=====
Ni(II) y Co(II) en DMF y DMSO.
=====

6.5.1.- Estudio y aplicaciones analíticas del complejo que forman Fe(III) y PHF en N,N-dimetilformamida.

Aquí se da cuenta de la investigación experimental, que por primera vez se ha realizado, de la reacción de formación de complejos entre la 1-hidroxí-3-p-tolil-9-fluorenona y el Fe(III). Dicho estudio se circunscribe a la formación de un complejo binario con la DMF como disolvente.

Se pretende establecer las condiciones óptimas de trabajo e identificar la naturaleza del complejo, para aplicar dicha información a la valoración cuali y cuantitativa del Fe(III) en el citado medio.

6.5.1.1.- Espectro del complejo Fe(III)-PHF en DMF.

Se utilizan soluciones de Fe(III) en forma de nitrato 10^{-3} M. y de igual concentración para el reactivo PHF. El espectro se estableció en el intervalo de longitudes de onda 340 y 700 nm. La solución empleada contiene en un volumen total de 10 mls, 1.2 ml de la de PHF, 0.6 ml de la del catión y el resto de DMF pura, añadidas en el orden escrito. El blanco espectrofotométrico es en un caso DMF pura y en otro una solución de PHF de la misma concentración que la preparada anteriormente. Las medidas se realizaron de inmediato de preparar las soluciones. Los datos previos hacen suponer una composición posible del complejo ML_2 . Los espectros obtenidos aparecen en la figura 28. De la observación de tal figura se consiguen las conclusiones siguientes:

- 1.- Que el espectro de absorción del complejo Fe(III)-PHF presenta un máximo de absorción a los 425 nm.
- 2.- Que la máxima diferencia entre los valores de las absorbancias reactivo-complejo es de 430 nm.

Como quiera que la diferencia máxima entre las absorbancias del complejo y reactivo se presenta a una longitud de onda de 430 nm, esta será la elegida para todas las experiencias sucesivas. En las condiciones en que se ha preparado el complejo aparece rojizo mientras que el reactivo en solución es amarillo.

Se presentan seguidamente algunos factores que pueden afectar a la estabilidad del complejo, que son: factor tiempo, factor luz, factor temperatura, factor ambiente, factor fuerza iónica y factor orden de adicción de reactivos.

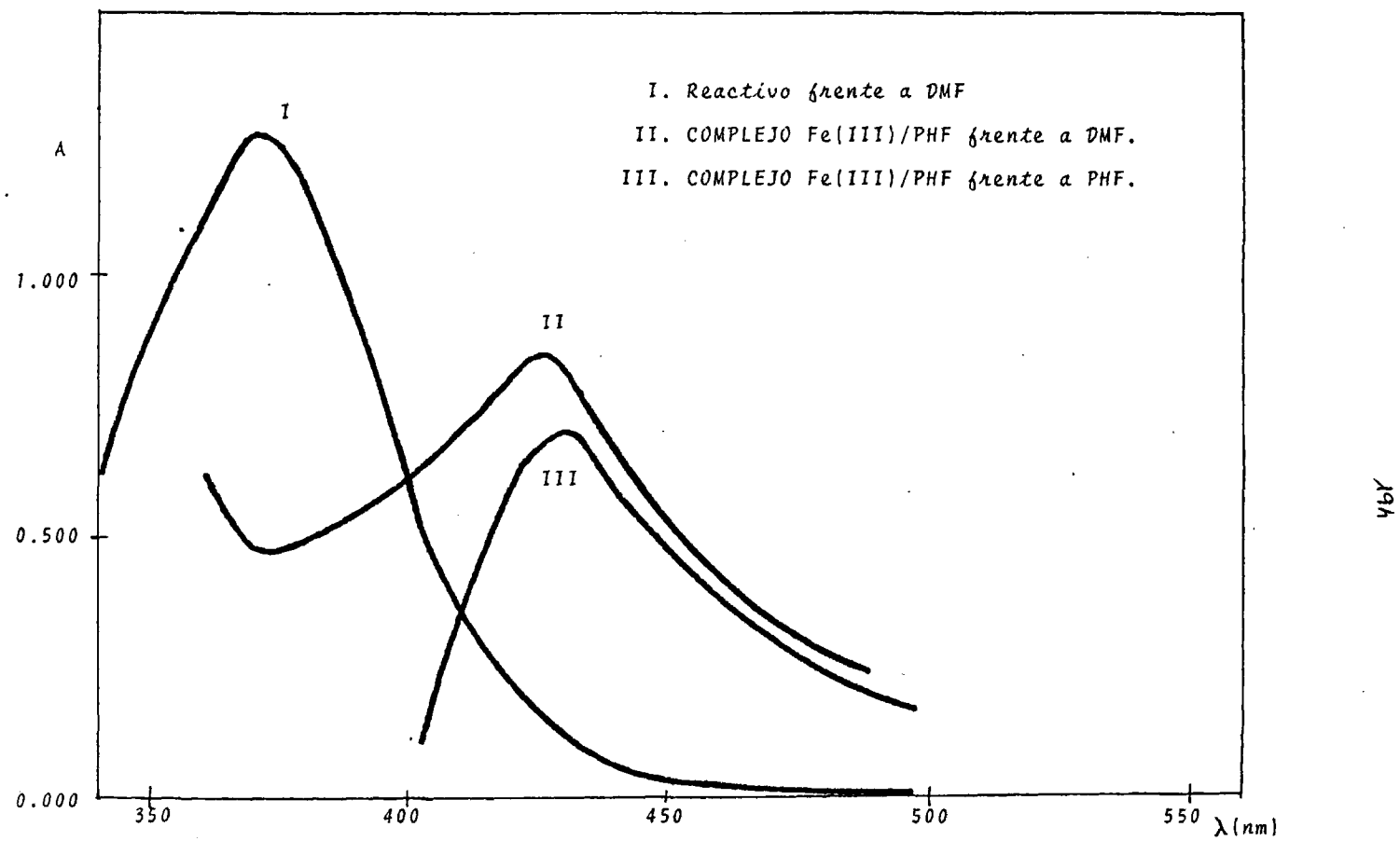


Figura 28. Espectro del complejo Fe(III)/PHF en DMF.

6.5.1.2.- Factores que pueden influir en la estabilidad del complejo.

6.5.1.2.1.- Efecto tiempo.

Se ha realizado un estudio de la estabilidad, con respecto al tiempo, de soluciones de complejo preparadas con 1.2 ml de PHF- $10^{-3}M$ y 0.6 ml de Fe(III) $10^{-3}M$, a las que se añadió DMF hasta completar un volumen de 10 mls. Una vez preparadas las soluciones se protegieron de la acción de la luz, midiendo a continuación y a -- distintos intervalos de tiempo la absorción del complejo a 430 nm. Las cubetas utilizadas son de cuarzo de 1 cm de paso óptico y como blanco una solución de PHF de la misma concentración que la que se mide. Se ha comprobado que en promedio la pérdida de absorción al cabo de dos horas es del 11% y al cabo de un valor doble de tiempo la pérdida de absorbancia había alcanzado un valor del 23%.

Los valores obtenidos se representan en la figura 29.

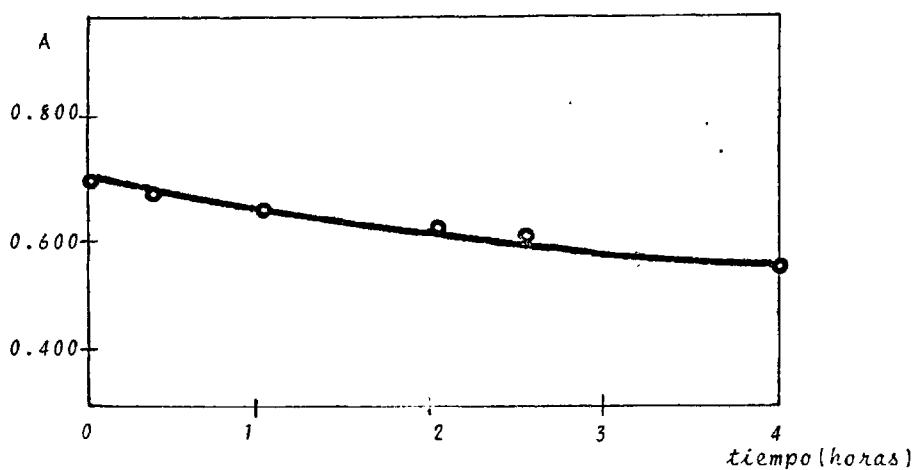


Figura 29. Efecto del tiempo sobre el complejo Fe(III)/PHF en DMF.

6.5.1.2.2.- Efecto de las radiaciones.

Se ha realizado el estudio de la estabilidad del complejo bajo la influencia de las radiaciones. Para este proposito se prepararon muestras que contenian 1.2 ml de PHF $10^{-3}M$ y 0.6 ml de la de Fe(III) $10^{-3}M$, a los que se añadió DMF hasta completar un volumen de 10 mls.

En primer lugar se midió la absorbancia a una $\lambda = 430$ nm, cuando el complejo se sometió a la exposición solar directa, comprobándose que al cabo de dos horas la absorbancia habia descendido en un 23%. Se sometieron a continuación dos muestras idénticas al caso anterior a la influencia de luz U.V. de dos longitudes de onda distintas. Cuando la radiación fué de unos 320 nm, el valor de la absorbancia descendió, al cabo de dos horas, un 36%, mientras que si la radiación era de unos 252 nm, el decremento al cabo del mismo tiempo era del 75 %. Se produce por tanto una descomposición fotoquímica del complejo que se intensifica a medida que la radiación se va haciendo más energética. Todas las medidas han sido realizadas a temperatura ambiente, con cubetas de cuarzo de 1 cm, hermeticamente cerradas y con blanco solución de PHF de la misma concentración que la que se iba a medir.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 20 y en la figura 30.

	t = 0	t = 10	t = 25	t = 40	t = 55	t = 70	t = 90	t = 120
A ₁	0.703	0.689	0.653	0.635	0.623	0.595	0.563	0.547
A ₂	0.706	0.663	0.633	0.598	0.557	0.523	0.482	0.451
A ₃	0.698	0.561	0.427	0.362	0.318	0.271	0.234	0.170

A₁ complejo sometido a luz visible.

A₂ complejo sometido a la luz U.V. de unos 320 nm.

A₃ complejo sometido a la luz U.V. de unos 252 nm.

Tabla 20. Efecto de la luz sobre el complejo
Fe(III)/PHF en DMF.

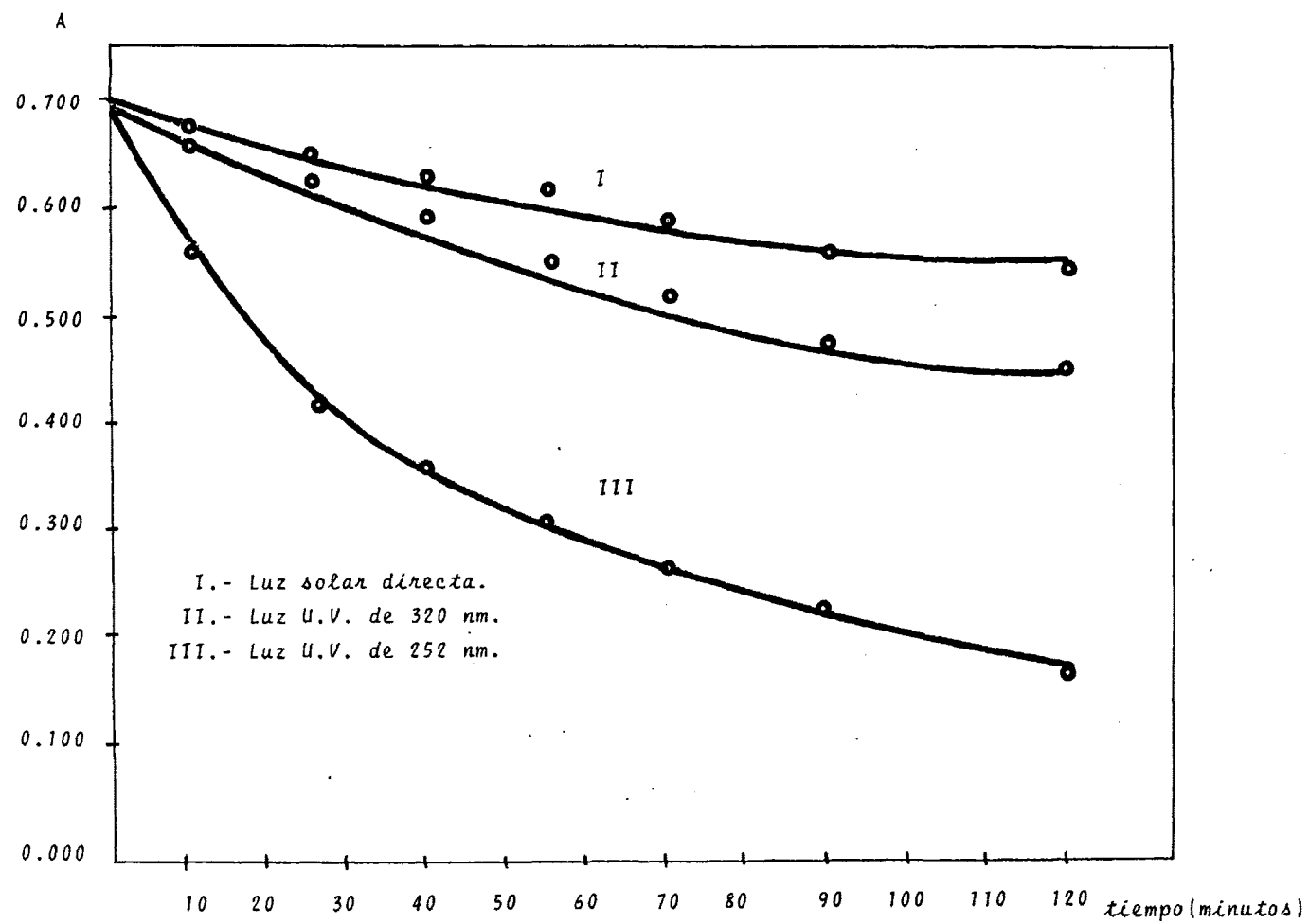


Figura 30. Efecto de las radiaciones sobre el complejo
PHF/Fe(III) en DMF.

6.5.1.2.3.- Efecto temperatura.

Se ha estudiado la estabilidad que presentan las soluciones del complejo PHF/Fe(III) en DMF con las variaciones en la temperatura.

Las soluciones se han preparado añadiendo a 1,2 ml de la solución de PHF 10^{-3} M, 0.6 ml de la de Fe(III) de la misma concentración. y diluyendo hasta completar un volumen de 10-mls con DMF pura.

Las temperaturas a las que se ha sometido el complejo han sido de: 0, 5, 10, 20, 40 y 60 °C, a distintos intervalos de tiempo, dejando que las soluciones, en el caso de haber estado sometidas a una temperatura superior a 20 °C se atemperaran antes de realizar las medidas. Si ha sido necesario se ha añadido disolvente para obtener el volumen original.

Las absorbancias se han medido a 430 nm y después de someter a cada muestra a la temperatura adecuada durante el intervalo de tiempo considerado. Todas las muestras han estado protegidas de la acción de la luz mientras ha durado la experiencia.

Se ha usado cubetas de cuarzo de 1 cm con sus tapones y como blanco espectrofotométrico una solución que contenía 1.2 ml de PHF 10^{-3} M y el resto hasta 10 mls DMF pura.

Los resultados obtenidos se encuentran representados en la tabla 21 y en la figura 31.

T°C	A						
	t = 0	t = 15	t = 30	t = 60	t = 90	t = 120	t = 180
0	0.702	0.703	0.711	0.698	0.700	0.701	0.700
5	0.701	0.696	0.701	0.693	0.682	0.688	0.663
10	0.708	0.690	0.684	0.671	0.655	0.650	0.626
20	0.701	0.692	0.673	0.650	0.634	0.626	0.595
40	0.673	0.669	0.650	0.612	0.580	0.544	0.513
60	0.628	0.601	0.592	0.553	0.519	0.493	0.461

Tabla 21. Efecto de la temperatura sobre el complejo
PHF/Fe(III) en DMF.

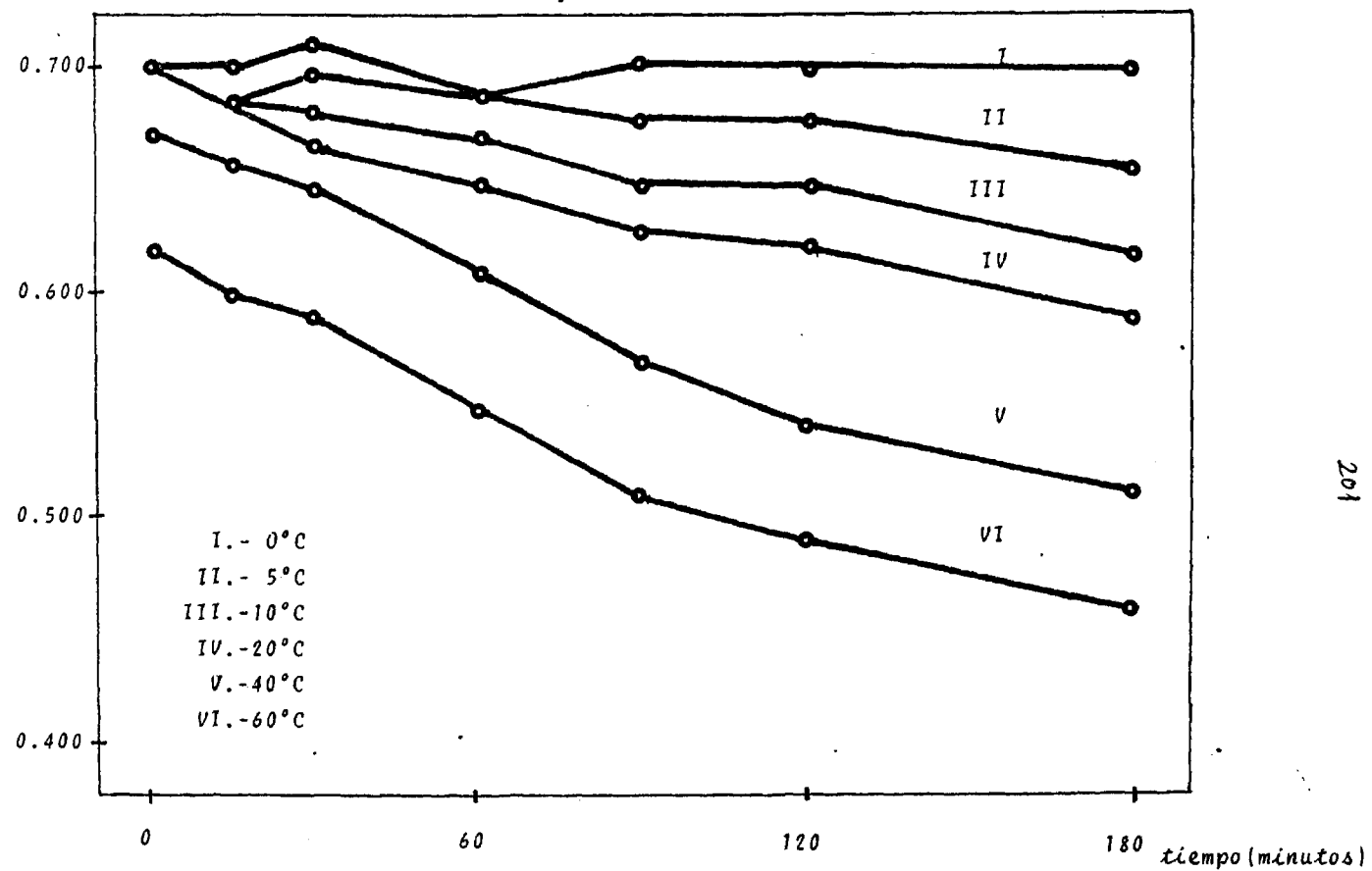


Figura 31. Efecto de la temperatura sobre el complejo PHF/Fe(III) en DMF.

6.5.1.2.4.- Efecto del ambiente.

Se ha procedido a estudiar experimentalmente la influencia que el ambiente ejerce sobre la absorbancia del complejo. Para ello se ha preparado soluciones del complejo, se ha dejado destapadas para que permanecieran en contacto con la atmósfera del laboratorio, pero en lugar oscuro para evitar la exposición a las radiaciones. La temperatura a la que se ha realizado el experimento ha sido de 0°C. Las soluciones del complejo se prepararon con 1.2 mls de la solución de PHF $10^{-3}M$, 0.6 mls de la solución de Fe(III) $10^{-3}M$ y enrase con DMF pura hasta 10 mls. Como blanco se empleo una solución que contenía 1.2 mls de PHF en 10 mls de solución total. Las medidas se realizaron a 430 nm y con cubetas de 1 cm de cuarzo. Las mediciones se realizaron a distintos intervalos de tiempo. Se ha comprobado que durante los primeros 90 min no se producían modificaciones en los valores de la absorbancia del complejo, pero a partir de esa medida se produce un efecto hipocrómico sobre la banda de absorción del complejo, efecto éste que se ve acentuado con el paso del tiempo y que puede ser explicado en virtud de un aumento en la disociación del complejo merced a la absorción de agua por el mismo. -- Los resultados se muestran en la figura 32.

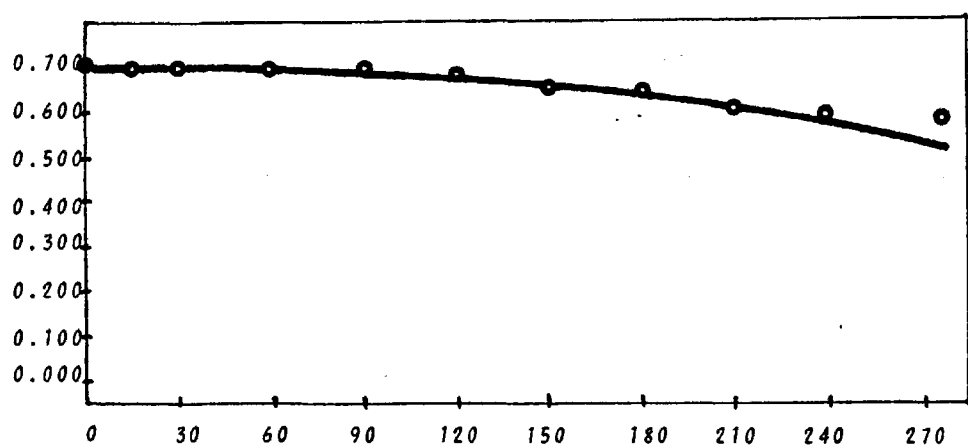


Figura 32. Efecto del ambiente sobre el complejo PHF/Fe(III) en DMF

6.5.1.2.5.- Efecto fuerza iónica.

Se ha observado la influencia que la distinta fuerza iónica del medio ejerce sobre la formación del complejo. Para realizar esta experiencia se han empleado cantidades variables de: perclorato de litio, perclorato sódico y nitrato sódico, de forma que la fuerza iónica total fuera de 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05. Se ha podido observar que en todos los casos se produce un efecto hipocrómico sobre la banda de absorción del complejo, lo que puede ser explicado en función de un aumento en la disociación del mismo y de asociaciones iónicas. El experimento está recogido en la figura 33.

Las soluciones empleadas eran idénticas a las preparadas para las experiencias anteriores. Como blanco se ha empleado una solución de PHF de la misma concentración de la que se iba a medir, haciéndose estas medidas a 430 nm. Las soluciones se han protegido de la acción de la luz y manteniéndolas a 0°C. Se ha tomado como

$t = 0$ el inmediato despues de la preparación de las soluciones.

Se ha observado así mismo que cuando se utilizan los percloratos el efecto es mayor que con la solución de nitrato, lo que puede ser explicado porqué en la DMF la asociación iónica sea mayor para el nitrato que para el perclorato.

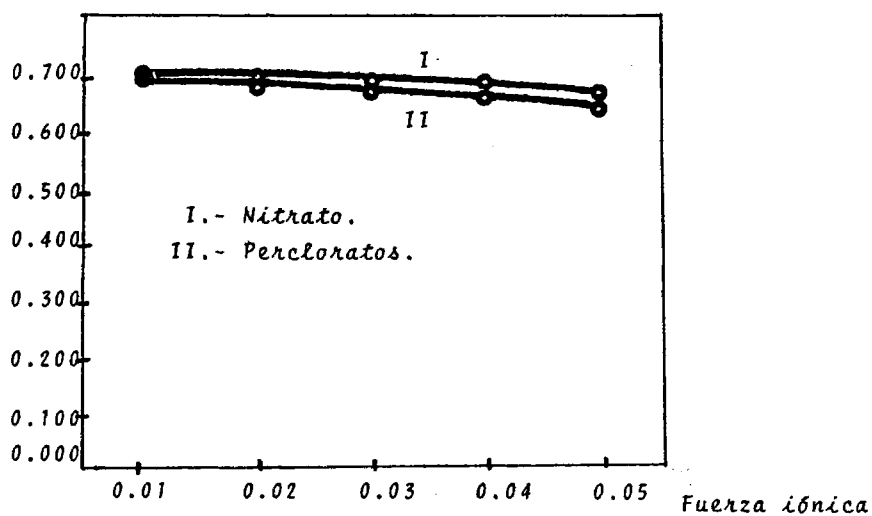


Figura 33. Efecto de la fuerza iónica sobre el complejo Fe(III)/PHF en DMF.

6.5.1.2.6.- Efecto orden de adición de los reactivos.

Se ha establecido la influencia que ejerce el orden de adición de reactivos sobre la absorbancia del complejo. Para ello se han preparado soluciones que contenían 1.2 mls de PHF $10^{-3}M$, 0.6-mls de la de Fe(III), enrasando a 10 mls con DMF pura. Como blanco se han empleado soluciones de PHF de la misma concentración que la problema.

Los resultados obtenidos han demostrado que el orden en -- que se añaden los reactivos no provoca ninguna alteración en los - valores de la banda de absorción del complejo.

6.5.1.2.7.- Conclusiones.

Los datos hasta aquí obtenidos sirven para establecer las- condiciones en que será necesario operar. Estas se pueden resumir- en las siguientes: las soluciones de complejo se preparan y mantie- nen a 0°C, se protegen así mismo de la acción de la luz con papel- de aluminio ennegrecido por una de sus caras y conservando las so- luciones aisladas del ambiente mediante tapones herméticos. Las me- didas se realizan entre 10 y 30 min despues de preparadas.

Para evitar asociaciones el estudio se ha realizado sobre- soluciones cuya fuerza iónica era la suministrada por los reactiv- vos. En todos los casos se emplean cubetas de cuarzo de 1 cm de pa- so óptico, provistas de sus correspondientes tapones.

Las medidas se han realizado siempre a 430 nm

6.5.1.3.- La composición del complejo Fe(III)/PHF en DMF.

Se ha estudiado la composición del complejo formado entre el ión Fe(III) y la PHF. Los métodos utilizados son: el de JOB -- (143), o método de las variaciones continuas reformado por VOSBURGH y COOPER (144); método de la fracción molar de YOE y col. (145) -- (146) y el método de la línea recta o de ASMUS (147).

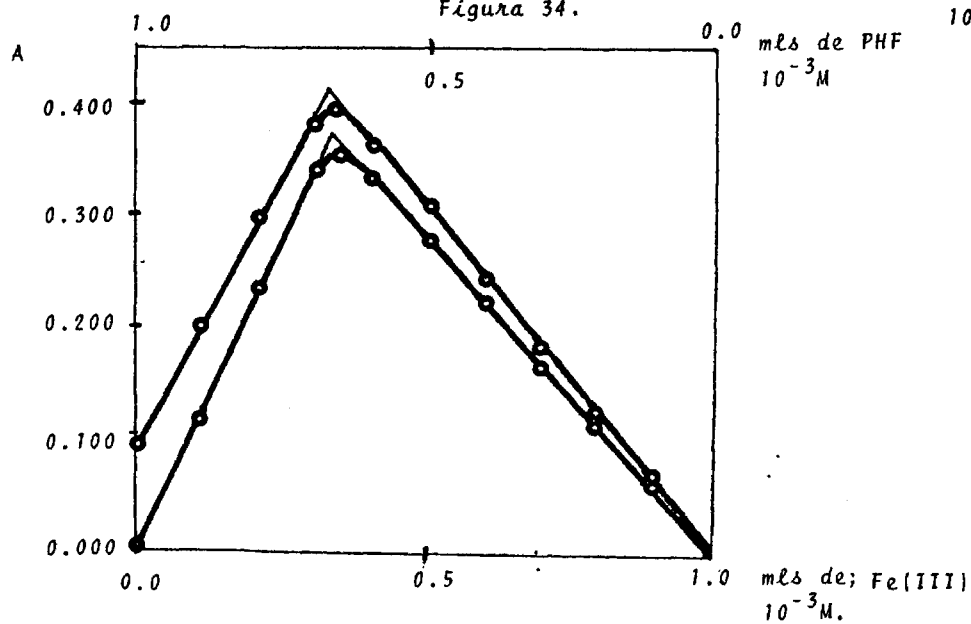
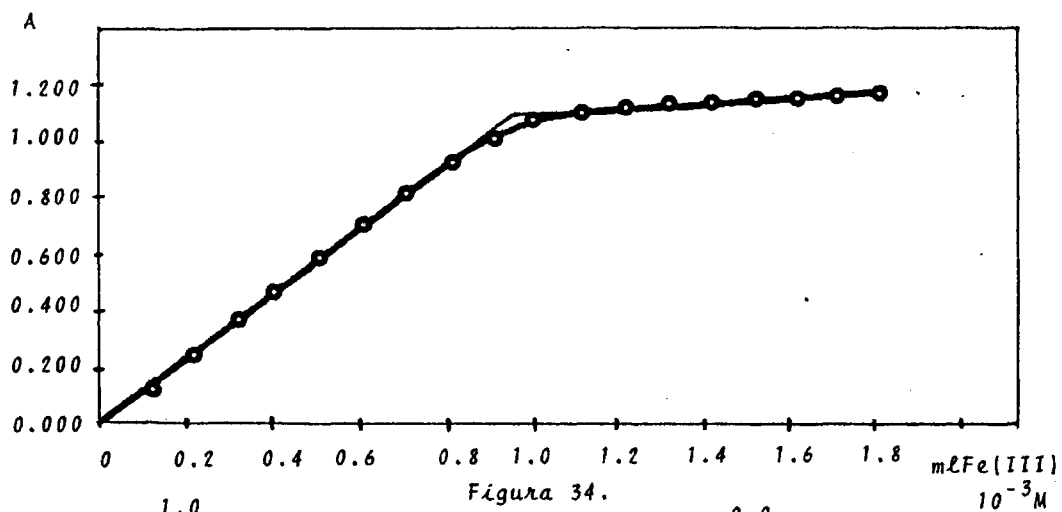
6.5.1.3.1.- Método de la fracción molar.

Se han preparado un conjunto de soluciones en las que la cantidad de reactivo se ha mantenido constante, variando la concentración de Fe(III). Cada una de ellas contenía 2 mls de la solución patrón de PHF, mientras que de la solución de Fe se añadieron cantidades desde 0.1 a 2.0 mls. Cada solución así preparada se diluía luego a 10 mls con DMF pura. Se midieron sus absorbancias frente a un blanco que contenía 2 mls de la solución de PHF $10^{-3}M$ en 10 mls de volumen total. Las soluciones se midieron diez minutos después de preparadas a 0°C y a una longitud de onda de 430 nm.

Los resultados obtenidos de aplicar éste método se muestra en la figura 34. Se puede observar en ella que existe un único punto de corte que equivale a una relación 1:2 de Fe(III)/PHF.

6.5.1.3.2.- Método de las variaciones continuas.

Se han preparado una serie de soluciones en las que la suma de concentraciones del Fe(III) y de la PHF se han mantenido cons



tantes e igual a $10^{-4}M$. Dichas soluciones contenian desde 0 a 1 ml de la de Fe(III) y de 1 a 0 ml de la de PHF en 10 mls de DMF pura. Las soluciones se han preparado como se ha establecido en el método operatorio y las medidas se han realizado diez minutos despues de preparadas. Como blanco espectrofotométrico se ha utilizado DMF pura.

En la figura 35 están representados los datos obtenidos, - pudiendose establecer a partir de ella que las dos rectas que definen este método se cortan en un punto que define una estequiometría 1:2 Fe(III)/PHF, resultando que concuerda con el método anteriormente descrito.

6.5.1.3.3.- Método de la línea recta.

En la figura 36 se muestran las representaciones obtenidas para la ecuación $1/A = f(1/V^n)$ y para los valores de $n = 0,5, 1, 2$ y 3. V es volumen de la solución de Fe(III) $10^{-3}M$ añadido frente a 0.5 mls de la de PHF $10^{-3}M$. Se observa que la ecuación toma la forma de una recta cuando $n = 2$, hecho que confirma la estequiometría encontrada para el complejo en los métodos anteriores. Los valores se muestran en la tabla 22.

A	1/A	V en 0.1ml	1/V ⁿ			
			n = 0.5	n = 1	n = 2	n = 3
0.071	14.08	0.5	1.42	2	4	8
0.124	8.06	1	1	1	1	1
0.173	5.78	1.5	0.82	0.67	0.44	0.30
0.221	4.52	2	0.71	0.50	0.25	0.13
0.260	3.84	2.5	0.63	0.40	0.16	0.06
0.278	3.59	3	0.58	0.33	0.11	0.04
0.269	3.72	3.5	0.53	0.28	0.08	0.02
0.285	3.51	4	0.50	0.25	0.06	0.02
0.303	3.30	4.5	0.47	0.22	0.05	0.01
0.291	3.44	5	0.45	0.20	0.04	-

Tabla 22.

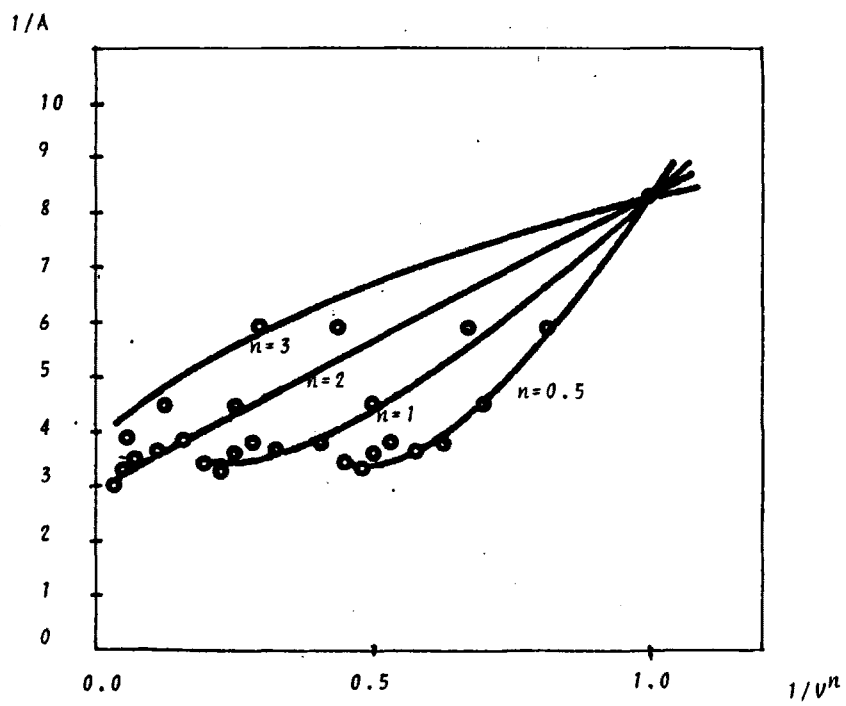
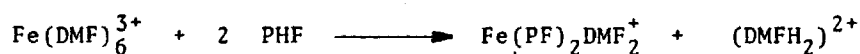


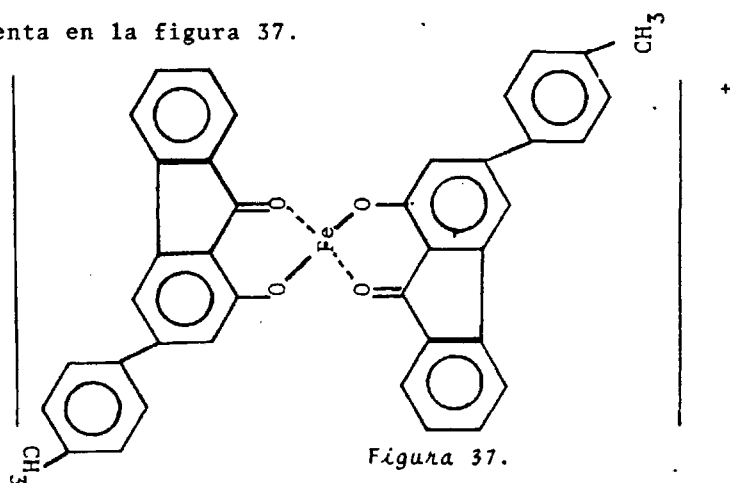
Figura 36.

6.5.1.4.- Características y posible estructura del complejo.

Los resultados obtenidos por los tres métodos indican que la estequiometría del complejo Fe(III)/PHF es 1:2 (2 de reactivo-- por 1 de catión). Teniendo en cuenta el estado del catión y del-- reactivo previo a la reacción, esta se puede escribir:



y la estructura del complejo es pues de naturaleza catiónica y se-- representa en la figura 37.



La sensibilidad de la reacción es una característica no ex-- cesivamente bien definida, pues mientras algunos autores utilizan -- la dada por SANDELL (148) que viene dada por: número de μg de ---- constituyente a determinar, convertido en un producto coloreado, -- puestos en una cubeta de 1 cm^2 de sección que experimenta una absor-- bancia de 0.001. Sin embargo este criterio más parece definir el li

mite de detección que la propia sensibilidad ya que esta debe venir dada por la pendiente de la curva de calibración analítica (149), - en este caso la sensibilidad viene dada por la absortividad molar:

$$\epsilon = 1.15 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{litro}.$$

mientras que la sensibilidad a 430 nm definida por SANDELL valdría:

$$s = 0.54 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{cm}^2.$$

es decir, que se podría determinar por la reacción de formación de este complejo 0.0054 μg de Fe(III) utilizando cubetas de sección - igual a 1 cm^2 cuando la lectura de la absorbancia fuera de 0.001 .

Los métodos fracción molar y variaciones continuas, además de servir para el establecimiento de la estequiometría del complejo suministra un procedimiento útil para estudiar la constante de estabilidad aparente:

a) según la gráfica de fracciones molares:

$$\begin{aligned} (\text{ML}_2) &= 9.37 \times 10^{-5} \\ (\text{M}) &= 9.50 \times 10^{-5} - 9.37 \times 10^{-5} = 1.3 \times 10^{-6} \\ (\text{L}) &= 19.36 \times 10^{-5} - 18.74 \times 10^{-5} = 6.2 \times 10^{-6} \\ K_f &= \frac{9.37 \times 10^{-5}}{1.3 \times 10^{-6} \times (6.2 \times 10^{-6})^2} = 1.9 \times 10^{12} \text{ mol}^{-2} \end{aligned}$$

b) según la gráfica de variaciones continuas:

$$(\text{ML}_2) = 2.97 \times 10^{-5}$$

$$(M) = 3.10 \times 10^{-5} - 2.97 \times 10^{-5} = 1.3 \times 10^{-6}$$

$$(L) = 6.59 \times 10^{-5} - 6.20 \times 10^{-5} = 3.9 \times 10^{-6}$$

$$K_f = \frac{2.97 \times 10^{-5}}{1.3 \times 10^{-6} (3.9 \times 10^{-6})^2} = 1.5 \times 10^{12} \text{ l mol}^{-2}$$

por lo que se puede establecer que el valor de la constante de formación del complejo es de $(1.7 \pm 0.2) \times 10^{12} \text{ l mol}^{-2}$, cuando la temperatura se ha mantenido a 0°C.

6.5.1.5.- Curva de calibrado para el complejo PHF/Fe(III) en DMF.

Se ha realizado la curva de calibrado para el complejo formado entre la PHF y el catión Fe(III). Las condiciones de trabajo han sido las ya previamente establecidas, realizando las mediciones diez minutos después de haber preparado las soluciones, la curva se ha realizado midiendo absorbancias a una longitud de onda de 430 nm. En la obtención de la curva patrón se ha mantenido constante la concentración de la PHF e igual a $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ mientras que se variaba la concentración de Fe(III) desde 0.05 hasta 1.5 mls. de solución 10^{-3} M . El conjunto de las soluciones se diluían hasta 10 mls con DMF pura. Como solución blanco se ha empleado una que contenía 2ml de la PHF 10^{-3} M en 10 mls de solución.

Representando los valores de la absorbancia frente a μg de Fe(III)/ml, se obtiene la figura 38, que es la curva de calibrado del método. El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones 0.28 a 4.46 $\mu\text{g/ml}$, llegando a partir de ese --

punto a la saturación. La curva de RIGBOM (150) ha mostrado que el intervalo de concentraciones donde se comete un error más pequeño es el comprendido entre 2.79 y 3.91 $\mu\text{g/ml}$ de Fe(III).

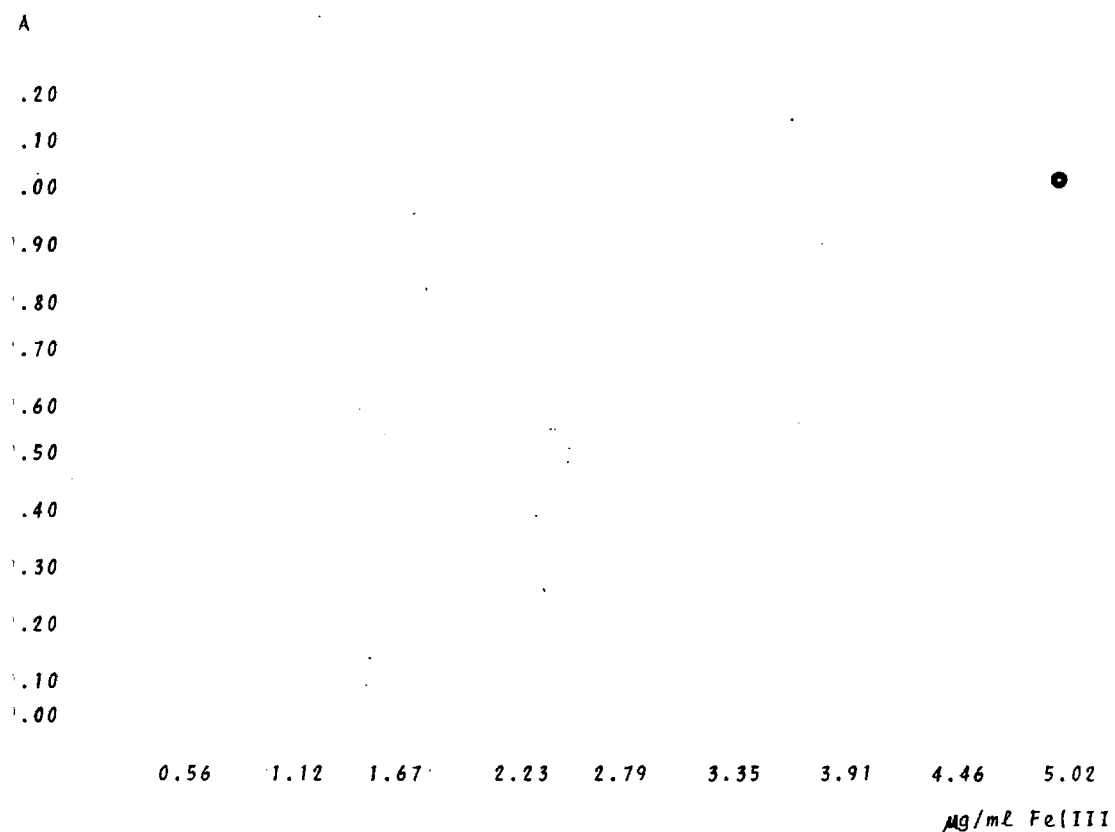


Figura 38. curva de calibrado del complejo Fe(III)/PHF en DMF

6.5.1.6.- Cálculo de la precisión del método.

6.5.1.6.1.-Cálculo de la precisión para muestras distintas.

Se ha realizado sobre una serie de muestras por análisis - de cinco alicuotas de Fe(III) y comparando a continuación el valor medio de los resultados encontrados sobre la línea de calibrado, - con el contenido real en el catión. Se presentan los resultados en la tabla 23.

MUESTRA	µg/ml PUES- TOS Y VOLU- MEN(ml)	µg/ml ENCONTRA- DOS ESPECTROFO- TOMETRICAMENTE (valor medio de cinco determin.)	DESVIA- CION µg/ml	% DESVIA- CION
1	0.39(0.07)	0.41	0.02	5.1
2	0.78(0.14)	0.82	0.04	5.1
3	1.23(0.22)	1.21	-0.02	-1.6
4	1.79(0.32)	1.76	-0.03	-1.7
5	2.01(0.36)	2.06	0.05	2.5
6	2.52(0.45)	2.53	0.01	0.4
7	2.86(0.51)	2.84	-0.02	-0.7
8	3.08(0.55)	3.24	0.16	5.2

Tabla 23.

6.5.1.6.2.-Cálculo de la precisión del método para muestras idénticas.

Se ha determinado la precisión mediante análisis de soluciones que contenían todas 3.91 µg/ml de Fe(III). Las condiciones de-

medida son las ya mencionadas. Los resultados se muestran en la tabla 24.

MUESTRA	$\mu\text{g/ml DE Fe(III)}$ ENCONTRADOS.	\bar{X} PUESTOS	X_i	X_i^2
1	4.01	3.91	0.10	1×10^{-2}
2	3.88	3.91	-0.03	0.09×10^{-2}
3	3.77	3.91	-0.14	1.96×10^{-2}
4	3.94	3.91	0.03	0.09×10^{-2}
5	4.06	3.91	0.15	2.25×10^{-2}
6	4.20	3.91	0.29	8.41×10^{-2}
7	3.94	3.91	0.03	0.09×10^{-2}
8	3.74	3.91	-0.17	2.89×10^{-2}
9	3.80	3.91	-0.11	1.21×10^{-2}

Tabla 24.

El valor de la desviación standar para los expresados es:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i)^2}{n - 1}} = \pm 0.15 \mu\text{g/ml de Fe(III)}$$

ninguna de las medidas cumplen la condición de rechazo de 2.5 s o - 4 s (dependiendo del criterio tomado). Así resulta que el intervalo de confianza (μ) supuesto que la probabilidad de error es del 1% es:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

t es el facto de STUDENT, que en este caso vale 2.90, entonces:

$$\mu = 3.91 \pm \frac{2.90 \times 0.15}{3} = 3.91 \pm 0.15 \mu\text{g/ml de Fe(III)}$$

6.5.1.7.- Interferencias.

Se establecen en cuanto que iones ejercen interferencias sobre la reacción. El estudio se ha llevado a cabo en soluciones con 2.23 $\mu\text{g/ml}$ de Fe(III), y las condiciones han sido las establecidas. Los iones extraños se han añadido en un entorno de unas cinco veces la cantidad de Fe(III). Los resultados se presentan en la tabla 25.

ION	A	ION	A
---	0.356	---	0.354
NO_3^-	0.356	K(I)	0.356
Br^-	0.354	Na(I)	0.353
Cl^-	0.359	Li(I)	0.357
SO_4^{2-}	0.357	Cu(II)	0.621
IO_3^-	0.352	Mn(II)	0.354
F^-	0.326	Cr(III)	0.361
SCN^-	0.357	Pb(II)	0.533
WO_4^{2-}	0.664	Hg(II)	0.581
CrO_4^{2-}	0.817	Zr(IV)	0.633
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.336	La(III)	0.210
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.359	U(III)	0.312
NO_2^-	0.374	Zn(II)	0.633
S^{2-}	0.398	Ag(I)	0.358
CO_3^{2-}	0.295	Sn(II)	0.353
BrO_3^-	0.352	Mg(II)	0.351
ClO_4^-	0.354	Ca(II)	0.360
		Al(III)	0.349

Tabla 25.

Se observa, que si bien es cierto que la mayoría de los aniones no interfieren, como era de preveer, si lo hacen considerables cationes. No nos proponemos aquí un estudio exhaustivo de interferencias.

6.5.2.- Estudio y aplicaciones analíticas del complejo que forman Co-(II) y PHF en N,N-dimetilformamida.

Aquí se da cuenta de la investigación experimental, que por primera vez se ha realizado, de la reacción de formación de complejos entre la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona y el Co(II) . Dicho estudio se circunscribe a la formación de un complejo binario con la DMF como disolvente.

Se pretende establecer las condiciones óptimas de trabajo e identificar la naturaleza del complejo, para aplicar dicha información a la valoración cuali y cuantitativa del Co(II) en el citado medio.

6.5.2.1. Espectro del complejo Co(II)-PHF en DMF,

Se utilizan soluciones de Co(II) en forma de nitrato, 10^{-3} M. y de igual concentración para el reactivo PHF. El espectro se estableció en el intervalo de longitudes de onda 340-700 nm. La solución empleada contenía en un volumen total de 10 mls, 1 ml de la de PHF y 0.6 mls de la del catión y el resto era DMF pura, añadidos en el orden escrito. El blanco espectrofotométrico es con DMF pura, en un caso, y en otro una solución de PHF de la misma concentración que la anteriormente preparada. Las medidas se hicieron de inmediato de preparadas las soluciones. Los espectros obtenidos aparecen en la figura 39. De la consideración de tal figura se consiguen las conclusiones siguientes:

- 1.- Que el espectro de absorción del complejo Co(II)-PHF presenta un máximo de absorción entre 454-458 nm.
- 2.- Que la máxima diferencia entre los valores de las absorbancias reactivo-complejo es de 460 nm.

Como quiera que la diferencia máxima, entre las absorbancias del complejo y reactivo se presentan a una longitud de onda de 460 nm, esta será la elegida para todas las experiencias sucesivas. En las condiciones en las que se ha preparado el complejo este aparece como rojizo.

Se presentan seguidamente algunos factores que pueden afectar a la estabilidad del complejo que son: factor tiempo; factor luz; factor ambiente; factor fuerza iónica; factor temperatura; factor orden de adición de reactivos.

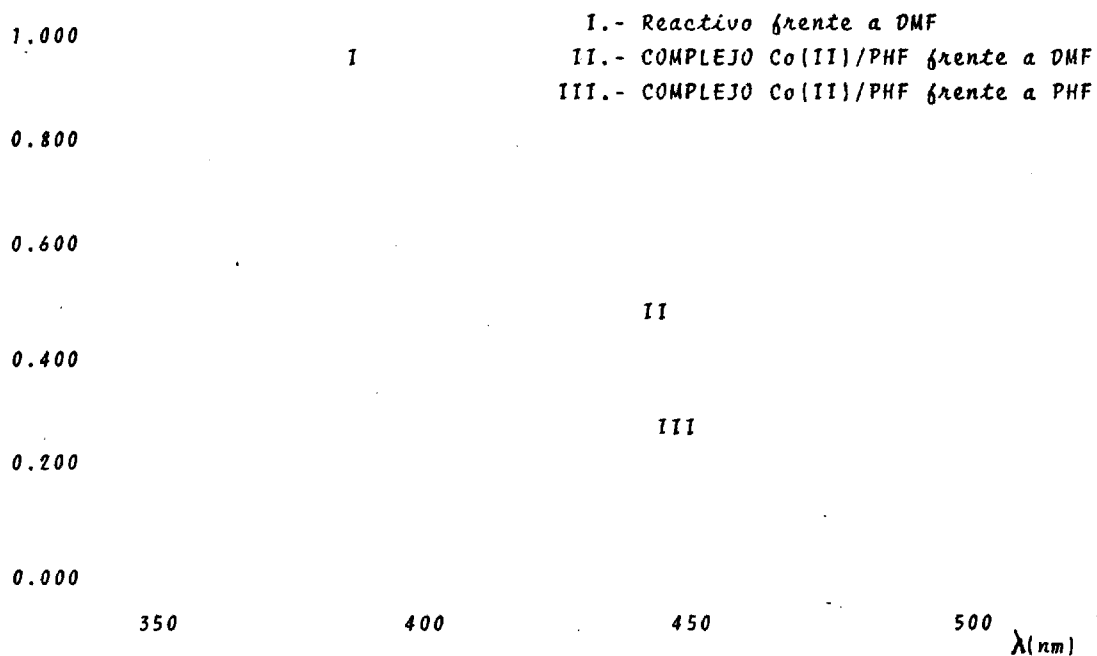


Figura 39. Espectro del complejo Co(II)/PHF en DMF

6.5.2.2.- Factores que pueden influir en la estabilidad del complejo.

6.5.2.2.1.- Efecto tiempo.

Se ha experimentado la estabilidad del complejo en relación al tiempo. Las soluciones del complejo se prepararon con 1 ml de PHF $10^{-3}M$, 0.6 ml de Co(II) $10^{-3}M$ y se añadió disolvente puro hasta

completar un volumen total de 10 ml. Una vez preparadas las soluciones se protegieron de la acción de la luz, midiendo a continuación y a distintos intervalos de tiempo la absorción del complejo a 460 nm. Se ha utilizado cubetas de cuarzo de 1 cm con sus correspondientes tapones y como blanco una solución de PHF de la misma concentración que la del ensayo. Se ha comprobado que inicialmente la absorbancia aumenta hasta llegar a un punto a partir del cual esta se mantiene constante durante dos horas, y a partir de entonces se produce un ligero decremento en la absorción del complejo. Los resultados se muestran en la figura 40.

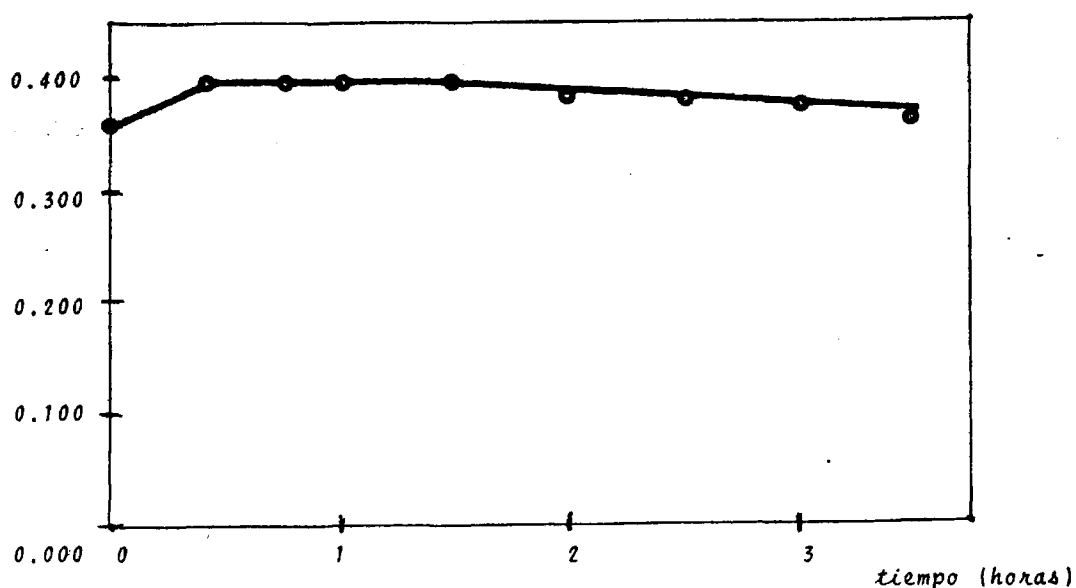


Figura 40. Efecto del tiempo sobre el complejo Co(II) /PHF en DMF

6.5.2.2.2.- Efecto luz.

Se ha realizado el estudio de la estabilidad del complejo bajo la influencia de la luz. Para ello se prepararon muestras que contenían 1 ml de la solución de PHF $10^{-3}M$, o.6 ml de la de Co(II) de la misma concentración, a los que se añadió DMF pura hasta completar un volumen de 10 mls. Se midió la absorbancia a una longitud de onda de 460 nm, empleando cubetas de 1 cm de paso óptico y como blanco espectrofotométrico se utilizó una solución de PHF de la misma concentración que la solución a medir. Cuando el complejo se sometió a la exposición de la luz solar directa, se comprobó que al cabo de dos horas la absorbancia no se había modificado. Se sometieron a continuación dos muestras idénticas al caso anterior a la influencia de luz U.V. de distinta frecuencia. Cuando la radiación fue en torno a 320 nm, el valor de la absorbancia no se modificó después de una hora de exposición. En el caso de la radiación de alrededor de 252 nm se produjo un aumento progresivo en la absorbancia, siendo en este caso el tiempo en que se alcanzaba la meseta más corto que en los anteriores. El aumento de absorbancia al hacerse las radiaciones más energéticas puede ser explicado en base a la formación de algún otro complejo de PHF-Co(II), ya que a medida que pasa el tiempo después de la exposición disminuye la absorbancia.

Los resultados han mostrado que las soluciones que contienen al complejo no son necesarias su protección a la luz. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 26 y están representados en la figura 41.

	t = 0	t = 10	t = 30	t = 45	t = 60
A ₁	0.358	0.372	0.394	0.396	0.392
A ₂	0.352	0.375	0.389	0.394	0.399
A ₃	0.353	0.387	0.433	0.449	0.461

A₁ complejo sometido a luz visible

A₂ complejo sometido a luz U.V. de unos 320 nm

A₃ complejo sometido a luz U.V. de unos 252 nm.

Tabla 26. Efecto de la luz sobre el complejo Co(II)/PHF en DMF

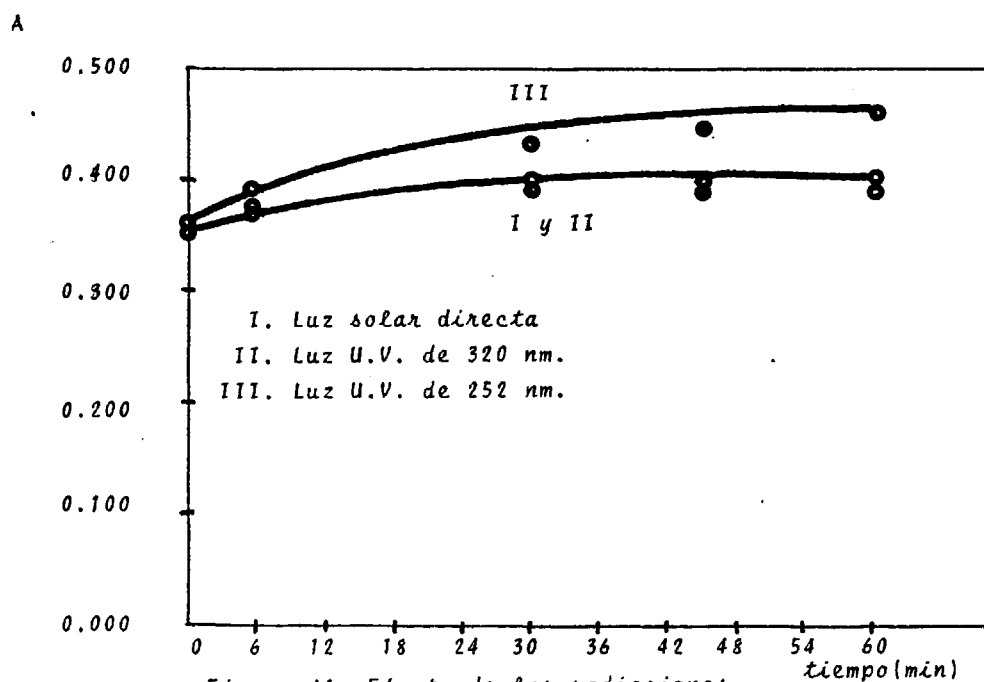


Figura 41. Efecto de las radiaciones sobre el complejo PHF/Co(II) en DMF

6.5.2.2.3.- Efecto temperatura.

Se ha estudiado la estabilidad que presentan las soluciones del complejo PHF/Co(II) en DMF con las variaciones en la temperatura.

Las soluciones se han preparado de manera idéntica a los casos anteriores, digamos, 1 ml de solución de PHF $10^{-3}M$ y 0.6 ml de la de Co(II) $10^{-3}M$, el resto hasta 10 mls fué DMF pura. El blanco era una solución de PHF de concentración $10^{-4}M$. Se usó de cubetas de 1 cm de paso óptico y las mediadas se realizaron a 460 nm.

Las temperaturas a las que se ha sometido el complejo son: 0, 5, 10, 30, 40 y 60 °C, y el tiempo variable, dejando que las soluciones en el caso de haber estado sometidas a una temperatura superior a 20°C se atemperaran antes de realizar las medidas. Si ha sido necesario se ha añadido disolvente para obtener el volumen original.

Las soluciones sometidas a 0, 5 y 10°C se han mantenido a la misma temperatura a lo largo de toda la experiencia. Las soluciones no se han protegido de la acción de la luz.

Los resultados obtenidos muestran algunos datos interesantes como es que las temperaturas de 0, 5 y 10°C retrasan el periodo en que las soluciones alcanzan su máximo de absorbancia y la temperatura de 60 °C exalta la absorbancia del complejo de una forma similar a como lo hacia la radiación U.V. Los resultados se presentan en la tabla 27 y se representan en la figura 42.

T°C	A				
	t = 0	t = 15	t = 30	t = 60	t = 90
0	0.363	0.364	0.371	0.377	0.386
5	0.360	0.369	0.376	0.384	0.391
10	0.364	0.378	0.387	0.396	0.399
30	0.359	0.392	0.399	0.401	0.402
40	0.361	0.396	0.402	0.400	0.403
60	0.357	0.399	0.403	0.406	0.408

Tabla 27. Efecto de la temperatura sobre el complejo PHF/Co(II) en DMF.

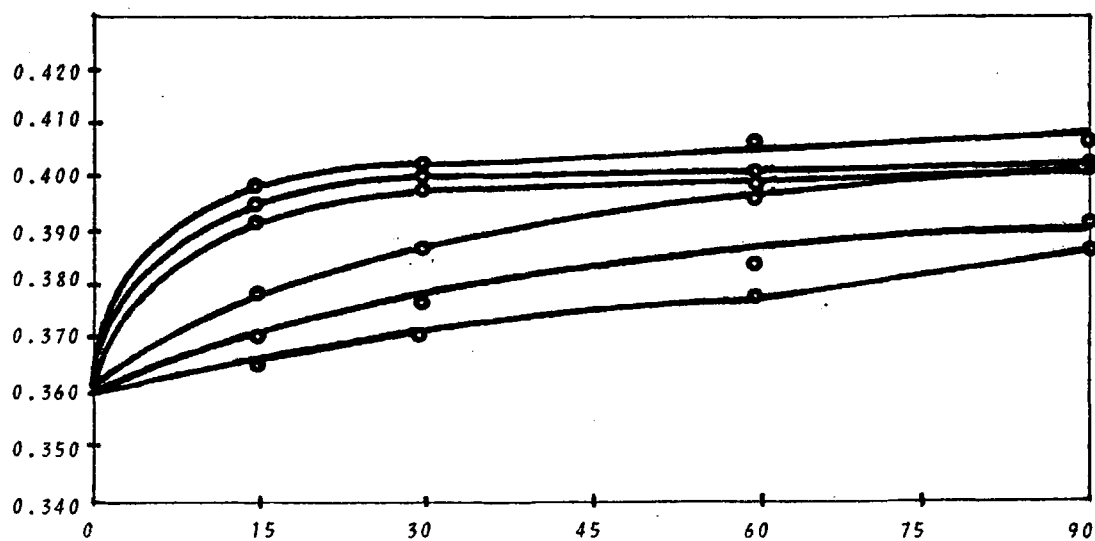


Figura 42. Efecto de la temperatura sobre el complejo PHF/Co(II) en DMF.

6.5.2.2.4.- Efecto del ambiente.

Se ha procedido a estudiar experimentalmente la influencia que el ambiente ejerce sobre la absorbancia del complejo. Para ello se ha preparado soluciones del complejo, se han dejado destapadas para que permanecieran en contacto con la atmósfera del laboratorio y sin proteger de la acción de la luz. La temperatura a la que se ha realizado el experimento ha sido la ambiente (25°C). Las soluciones, cubetas y blanco ha sido idéntico a los casos anteriores. Las medidas se han realizado a distintos intervalos de tiempo, considerando el $t = 0$ el instante en que se realizó la primera medida inmediatamente después de preparada la solución.

Se ha comprobado que durante las dos primeras horas no se producen alteraciones en la absorbancia del complejo, pero a partir de ese momento se produce un efecto hipocrómico sobre la banda de absorción del mismo, efecto que se acentúa con el paso del tiempo y que se puede explicar por el aumento en la disociación del compuesto en virtud de la absorción de agua por el disolvente. Los resultados se muestran en la figura 43.

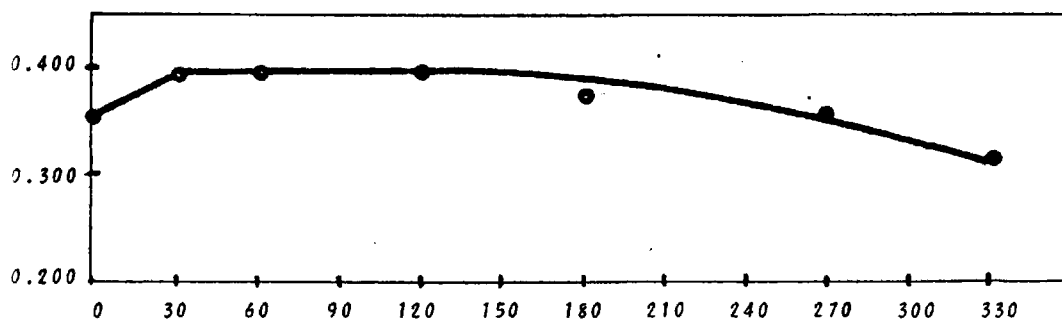


Figura 43. Efecto del ambiente sobre el complejo PHF/Co(II) en DMF

6.5.2.2.5.- Efecto fuerza iónica.

Se ha observado la influencia que la distinta fuerza iónica del medio ejerce sobre la formación del complejo. Para realizar esta experiencia se han empleado cantidades variables de: perclorato de litio y perclorato sódico., de forma que la fuerza iónica total fuera de 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05. Se ha podido observar que en todos los casos se produce un efecto hipocrómico sobre la banda de absorción del complejo, lo que puede ser explicado por un aumento de la disociación del mismo y asociaciones iónicas. El hecho está recogido en la figura 44.

Las soluciones del complejo, el blanco y las cubetas han sido idénticas a las experiencias anteriores. Las soluciones se han mantenido fuera del contacto de la atmósfera pero sin protección a las radiaciones del laboratorio. Se hicieron dos medidas, la primera inmediatamente después de la preparación de la soluciones y la segunda 30 minutos más tarde.

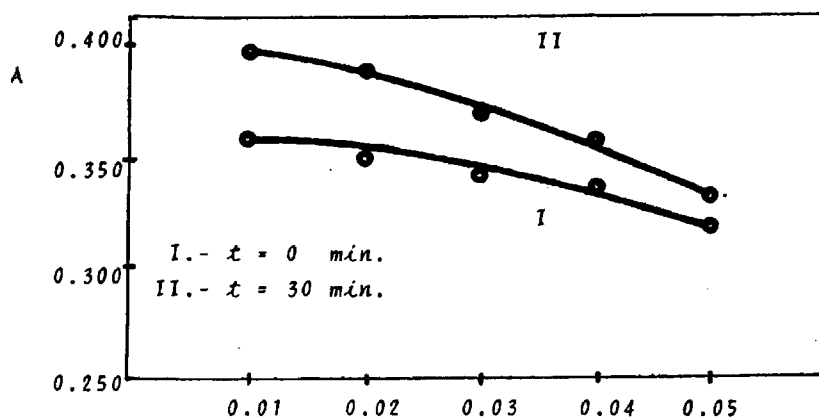


Figura 44. Efecto de la fuerza iónica sobre el complejo Co(II)/PHF en DMF.

Fuerza iónica

6.5.2.2.6.- Efecto orden de adición de los reactivos.

Se ha establecido la influencia que ejerce el orden de adición de reactivos sobre la absorbancia del complejo. Para ello se han preparado soluciones que contenían 1 ml de la solución de PHF $10^{-3}M$ en DMF y 0.6 mls de la de Co(II) de la misma concentración y en el mismo disolvente y se han completado con DMF hasta un volumen de 10 mls. Como blanco se han empleado soluciones de PHF $10^{-4}M$.

Los resultados obtenidos han demostrado que el orden de adición de los reactivos no provoca ninguna alteración en el espectro de absorción del complejo.

6.5.2.2.7.- Conclusiones.

Los datos hasta aquí obtenidos sirven para establecer las condiciones en que será necesario operar. Estas se pueden resumir en las siguientes: las soluciones del complejo se preparan y mantienen a temperatura ambiente, no será necesaria la protección de las mismas a la acción de las radiaciones, pero si será conveniente mantenerlas aisladas del ambiente, mediante tapones herméticos. Las medidas se realizan 30 minutos después de preparar las soluciones.

Para evitar asociaciones iónicas el estudio se ha realizado sobre soluciones cuya fuerza iónica era la suministrada por los reactivos. En todos los casos se emplean cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico provistas de sus correspondientes tapones. Las medidas se realizan siempre a 460 nm.

6.5.2.3.- La composición del complejo Co(II)/PHF en DMF.

Se ha estudiado la composición del complejo formado entre el ión Co(II) y la PHF. Los métodos utilizados son los mencionados en el apartado 6.5.1.3. (pag 206), de esta memoria.

6.5.2.3.1.- Método de la fracción molar.

Se han preparado un conjunto de soluciones en las que la cantidad de reactivo se ha mantenido constante, variando la concentración de Co(II). Cada una de ellas contenía 1 ml de la solución de PHF $10^{-3}M$, mientras que de la de Co(II) se añadieron cantidades que variaban desde 0.1 a 1.5 ml, diluyendo a continuación cada solución con DMF hasta completar un volumen total de 10 ml.

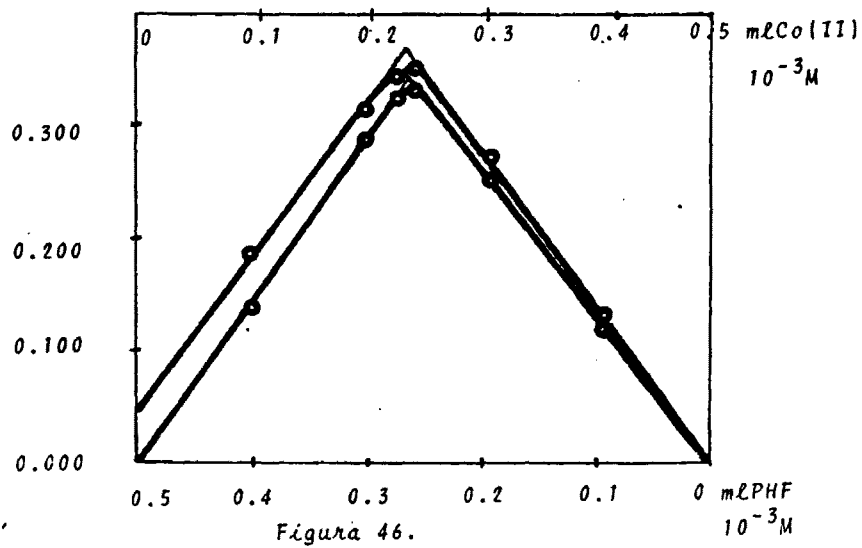
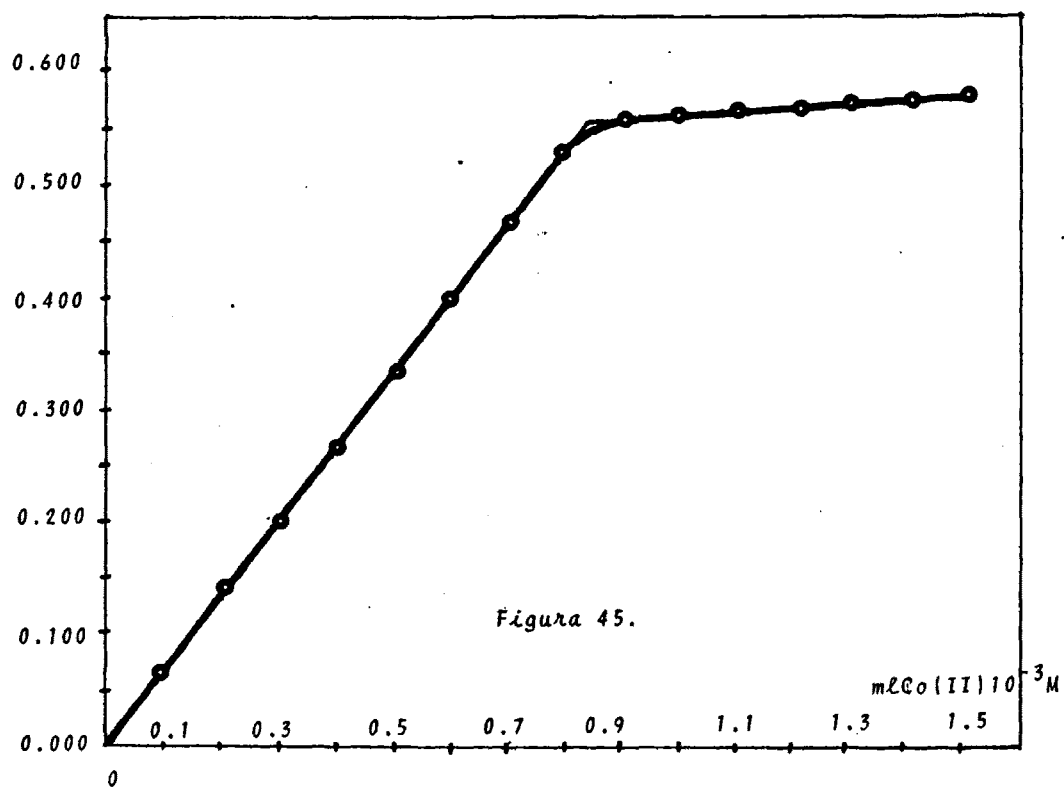
Como blanco se ha empleado una solución de PHF $10^{-4}M$, y las condiciones de trabajo han sido las establecidas previamente.

Los resultados obtenidos de aplicar este método se muestran en la figura 45. Se puede observar en ella que existe un único punto de corte que equivale a una relación 1:1 de Co(II)/PHF.

6.5.2.3.2.- Método de las variaciones continuas.

Se han preparado una serie de soluciones en las que la suma de concentraciones del Co(II) y del PHF se ha mantenido constante e igual a $5 \times 10^{-5}M$. Dichas soluciones contenían desde 0 a 0.5 ml de Co(II) $10^{-3}M$ y de 0.5 a 0 ml de la de PHF $10^{-3}M$ completándose hasta un volumen de 10 ml con DMF pura.

Como blanco se ha utilizado DMF pura. El método operatorio



ha sido el ya precedentemente descrito

En la figura 46 están representados los datos obtenidos,--
pudiendose establecer a partir de ella que las dos rectas que defi-
nen este método se cortan en un punto que determina una estequiomé-
tria 1:1 Co(II)/PHF, resultando que concuerda con el método ante-
riormente descrito.

6.5.2.3.3.- Método de la línea recta.

En la figura 47 se muestran las representaciones obtenidas
para la ecuación $1/A = f(1/V^n)$ y para los valores de $n = 0.5, 1, 2,$
y 3 . V es el volumen de la solución de Co(II) $10^{-3}M$ añadido fren-
te a 1 ml de PHF $10^{-3}M$. Se observa que la ecuación toma la forma -
de una recta cuando $n = 1$, hecho que confirma la estequiometria en
contrada para el complejo en los métodos anteriores. Los valores -
se muestran en la tabla 28.

A	1/A	V en 0.1ml	1/V ⁿ			
			n = 0.5	n = 1	n = 2	n = 3
0.065	15.38	1	1	1	1	1
0.133	7.52	2	0.71	0.50	0.25	0.13
0.198	5.05	3	0.58	0.33	0.11	0.04
0.270	3.70	4	0.50	0.25	0.06	0.02
0.338	2.96	5	0.45	0.20	0.04	-
0.399	2.51	6	0.41	0.17	0.03	-
0.460	2.17	7	0.38	0.14	0.02	-
0.531	1.88	8	0.35	0.12	0.02	-
0.595	1.68	9	0.33	0.11	0.01	-
0.632	1.58	10	0.32	0.10	-	-

Tabla 23.

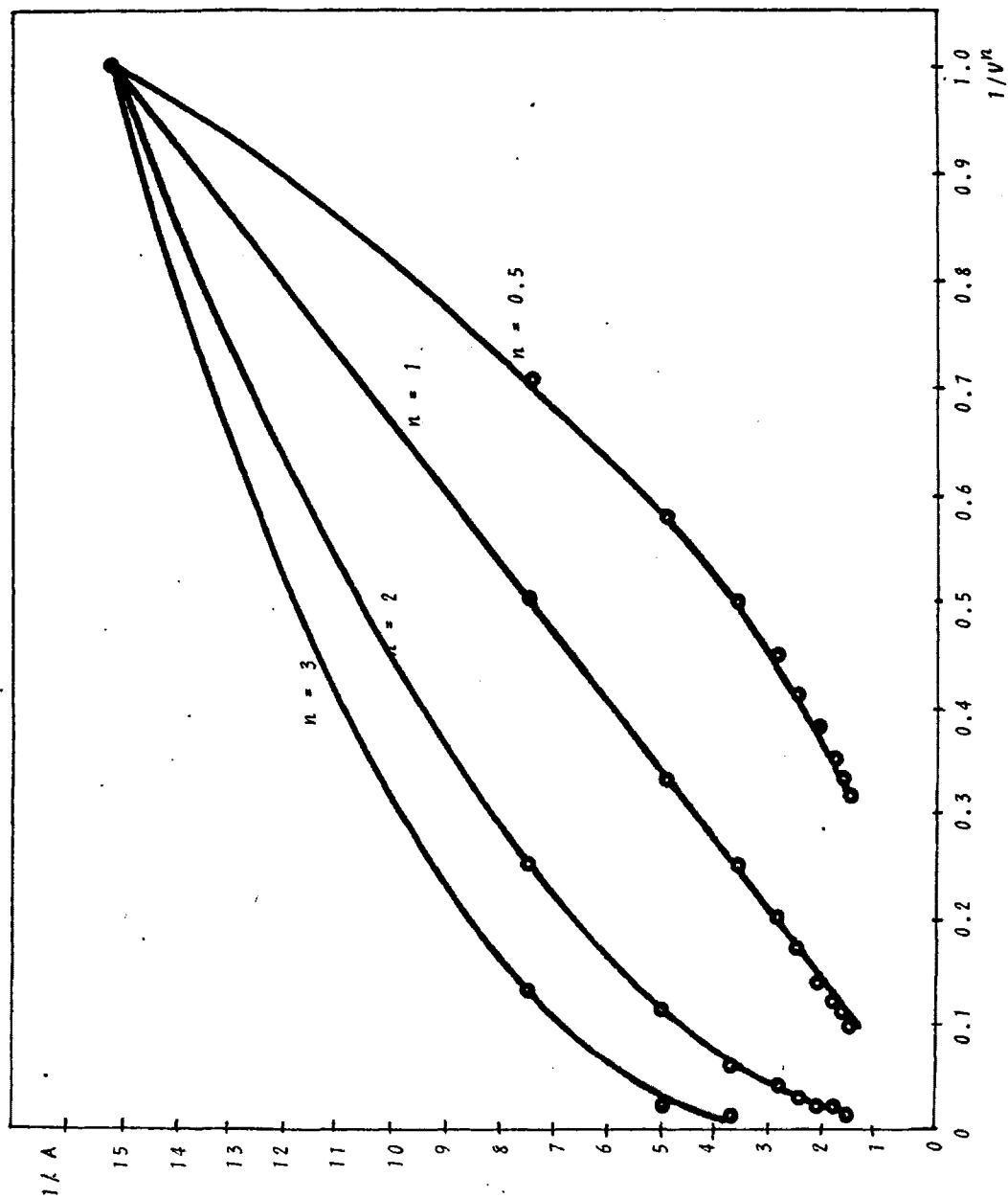


Figura 47.

6.5.2.4.- Características y posible estructura del complejo.

Los resultados obtenidos por los tres métodos indican que la estequiometría del complejo Co(II)/PHF es 1:1 (1 de reactivo por uno de catión). Teniendo en cuenta el estado del catión y del reactivo previo a la reacción, esta se puede escribir:



y la estructura del complejo es pues de naturaleza catiónica y se representa en la figura 48.

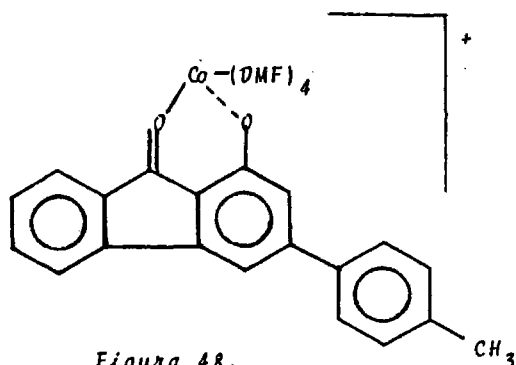


Figura 48.

Ya se ha discutido en la presente memoria (pag. 211) la definición de sensibilidad. Así en esta reacción vale:

$$\epsilon = 6.76 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$$

y la definida por SANDELL:

$$s = 0.87 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

Es decir, que se podría determinar por la reacción de formación de este complejo 0.0087 μg de Co(II) utilizando cubetas de sección igual a 1 cm^2 cuando la lectura de la absorbancia fuera de 0.001.

Los métodos fracción molar y variaciones continuas además de servir para el establecimiento de la estequiometría del complejo, suministran un procedimiento útil para estudiar las constantes de estabilidad aparente. Sin embargo, en este caso, la escasísima curvatura de la línea en ambos procedimientos, es decir, la escasa disociación del complejo, hace imposible el cálculo de las constantes de equilibrio mediante estos métodos.

6.5.2.5.- Curva de calibrado para el complejo PHF/ Co(II) en DMF.

Se ha realizado la curva de calibrado para el complejo formado entre la PHF y el catión Co(II) . Las condiciones de trabajo han sido las ya previamente establecidas, realizando las mediciones 30 min. después de haber preparado las soluciones, la curva se ha realizado midiendo absorbancias a una longitud de onda de 460 nm. En la obtención de la curva patrón se ha mantenido constante la concentración de la PHF e igual a $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$, mientras que se variaba la concentración de Co(II) desde 0.05 hasta 1.5 mls de solución 10^{-3}M . El conjunto de soluciones se diluían hasta 10 mls con DMF pura. Como solución blanco se ha empleado una de PHF $1.5 \times 10^{-4}\text{M}$.

Representando los valores de la absorbancia frente a μg de $\text{Co(II)}/\text{ml}$ se obtiene la figura 49, que es la curva del calibra-

do del método. El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones de 0.295 a 7.67 $\mu\text{g/ml}$ de Co(II) , llegando a partir de ese punto a la saturación. La curva de RIGBOM (150) ha mostrado que el intervalo de concentraciones donde se comete un error más pequeño es el comprendido entre 3.54 y 6.49 $\mu\text{g/ml}$ de Co(II) .

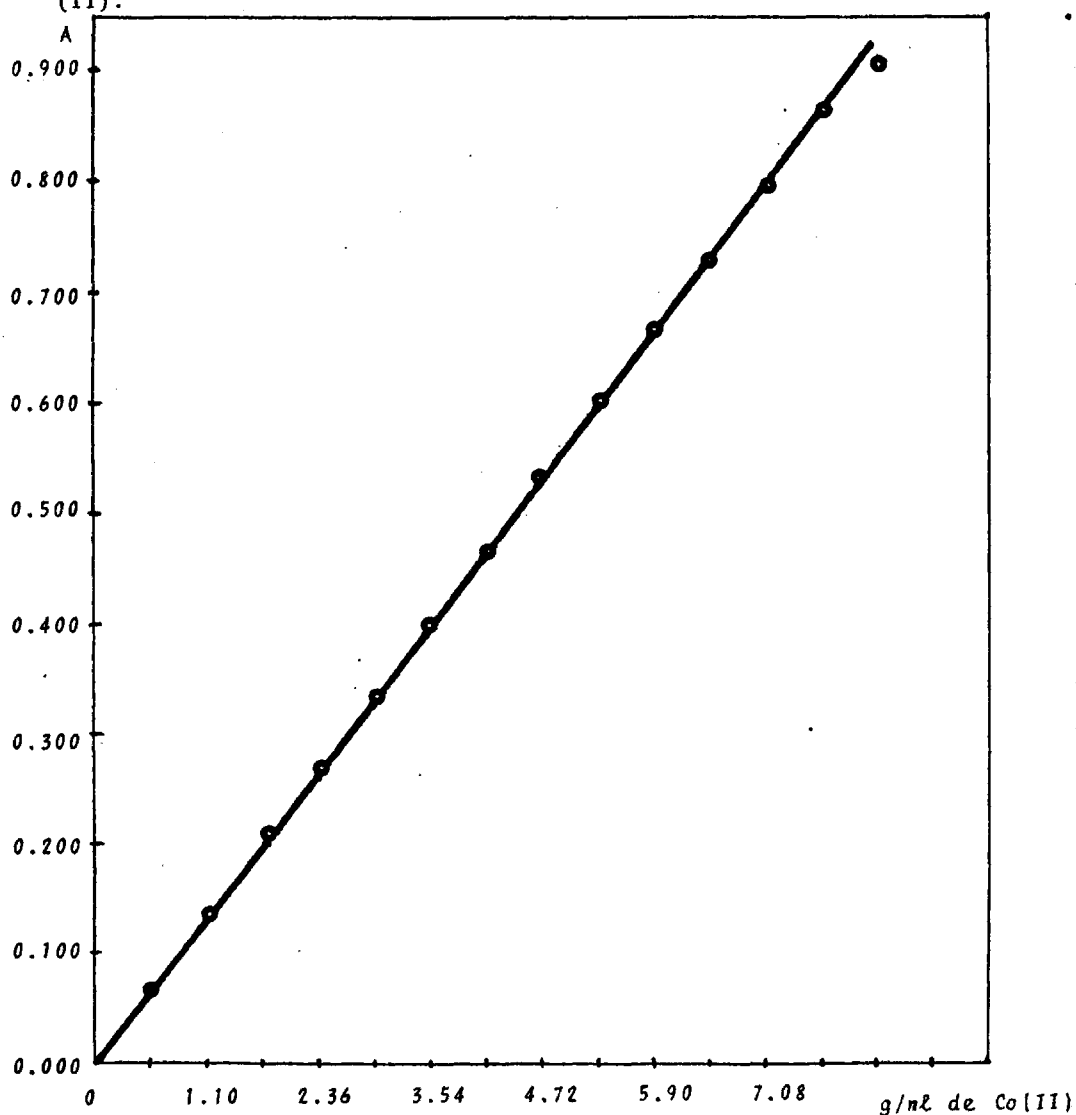


Figura 49. curva de calibrado del complejo Co(II)/PHF en DMF

6.5.2.6.- Cálculo de la precisión del método.

6.5.2.6.1.- Cálculo de la precisión para muestras distintas.

Se ha determinado haciendo las medidas sobre una serie de muestras por análisis de cinco alícuotas de Co(II) y comparando a continuación el valor medio de los resultados encontrados sobre la línea de calibrado, con el contenido real en el catión. Los resultados se registran en la tabla 29.

MUESTRA	µg/ml PUESTOS Y VOLUMEN(ml)	µg/ml ENCONTRADOS ESPECTROFOTOMETRICAMENTE (valor medio de 5 determinaciones.)	DESVIACION µg/ml	% DESVIACION.
1	1.36(0.23)	1.39	0.03	2.2
2	2.66(0.45)	2.70	0.04	1.5
3	3.13(0.53)	3.25	0.12	3.8
4	3.66(0.62)	3.82	0.16	4.3
5	4.19(0.71)	4.10	-0.09	-2.2
6	5.31(0.90)	5.16	-0.15	-2.8
7	6.20(1.05)	6.28	0.08	1.3
8	6.57(1.14)	6.61	0.04	0.6
9	7.26(1.23)	7.10	-0.16	-2.2

Tabla 29.

6.5.2.6.2.- Cálculo de la precisión del método para muestras idénticas.

Se ha determinado la precisión del método mediante análisis de soluciones que contenían todas 0.90 ml de la solución $10^{-3}M$ (--- 5.31 $\mu g/ml$). Se añadió siempre 1.5 ml de la PHF y se diluía a 10 ml con DMF pura. Las condiciones operatorias son las ya mencionadas y como blanco una solución de PHF de la misma concentración que la -- que se iba a medir. Los resultados se registran en la tabla 30.

MUESTRA	$\mu g/ml$ DE CO(II) ENCONTRADOS	V(mls) PUESTOS	\bar{X}	X_i	X_i^2
1	5.39	0.90	5.31	0.08	0.64×10^{-2}
2	5.16	"	"	-0.15	2.25×10^{-2}
3	5.51	"	"	0.20	4.00×10^{-2}
4	5.18	"	"	-0.13	1.69×10^{-2}
5	5.49	"	"	0.18	3.24×10^{-2}
6	5.56	"	"	0.25	6.25×10^{-2}
7	5.22	"	"	-0.09	0.81×10^{-2}
8	5.19	"	"	-0.12	1.44×10^{-2}
9	5.08	"	"	-0.23	5.29×10^{-2}

Tabla 30.

El valor de la desviación standar para los expresados es:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i)^2}{n - 1}} = \pm 0.18 \mu g/ml \text{ de Co(II)}$$

ninguna de las medidas cumplen la condición de rechazo de 2.5 s o 4s (dependiendo del criterio tomado). Así resulta que el intervalo de confianza (μ) supuesto que la probabilidad de error es del 1% es:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

t es el factor de STUDENT, que en este caso vale 2.90, entonces:

$$\mu = 5.31 \pm \frac{2.90 \times 0.18}{3} = 5.31 \pm 0.17 \mu\text{g/ml Co(II)}$$

6.5.2.7.- Interferencias

Se establecen en cuanto que iones ejercen interferencias sobre la reacción. El estudio se ha llevado a cabo en soluciones con 5.90 $\mu\text{g/ml}$ de Co(II), 1 ml de la solución de Co(II) 10^{-3}M , y las condiciones han sido las establecidas. Los iones extraños se han añadido en un entorno de unas cinco veces la cantidad de Co(II). Los resultados se presentan en la tabla 31.

ION	A	ION	A
---	0.678	---	0.671
NO_3^-	0.671	K(I)	0.668
Br^-	0.652	Na(I)	0.676
Cl^-	0.681	Li(I)	0.664
SO_4^{2-}	0.670	Cu(II)	0.748
IO_3^-	0.648	Mn(II)	0.671
F^-	0.653	Cr(III)	0.681
SCN^-	0.663	Pb(II)	0.821
WO_4^{2-}	0.821	Hg(II)	0.792
CrO_4^{2-}	1.125	Zr(IV)	1.012
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.633	La(III)	0.423
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.679	U(III)	0.668
NO_2^-	0.692	Zn(II)	0.892
S^{2-}	0.673	Ag(I)	0.675
CO_3^{2-}	0.512	Sn(II)	0.669
ClO_4^-	0.676	Mg(II)	0.659
BrO_3^-	0.673	Ca(II)	0.672
		Al(III)	0.649

Tabla 31.

Se observa, que si bien es cierto que la mayoría de los aniones no interfieren, como era de preveer, si lo hacen considerables cationes. No Nos proponemos aquí un estudio exhaustivo de interferencias.

6.5.3.- Estudio y aplicaciones analíticas del complejo que forman Ni(II) y PHF en N,N-dimetilformamida.

Aquí se da cuenta de la investigación experimental, que por primera vez se ha realizado, de la reacción de formación de complejos entre la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona y el Ni(II). Dicho estudio se circunscribe a la formación de un complejo binario con la DMF como disolvente.

Se pretende establecer las condiciones óptimas de trabajo e identificar la naturaleza del complejo, para aplicar dicha información a la valoración cuali y cuantitativa del Ni(II) en el citado medio.

6.5.3.1.- Espectro del complejo Ni(II)-PHF en DMF.

Se utilizan soluciones de Ni(II) en forma de nitrato, 10^{-3} M. y de igual concentración para el reactivo PHF. El espectro se estableció en el intervalo de longitudes de onda 340-700 nm. La solución empleada contenía en un volumen total de 10 mls, 0.5 mls de la PHF y 0.2 mls de la del catión y el resto era DMF pura, añadidos en el orden escrito. El blanco espectrofotométrico es con DMF pura, en un caso, y en otro una solución de PHF de la misma concentración que la anteriormente preparada. Las medidas se hicieron de inmediato de preparadas las soluciones. Los espectros obtenidos aparecen en la figura 50. De la consideración de tal figura se extraen las conclusiones siguientes:

- 1.- Que el espectro de absorción del complejo Ni(II)-PHF presenta un máximo de absorción entre 478 --- 482 nm.
- 2.- Que la máxima diferencia entre los valores de las absorbancias reactivo-complejo es a 480 nm.

Como quiera que la diferencia máxima, entre las absorbancias del complejo y reactivo se presenta a una longitud de onda de 480 nm, esta será la elegida para todas las experiencias sucesivas.

En las condiciones en las que se ha preparado el complejo este aparece rojizo-verdoso.

Se presentan seguidamente algunos factores que pueden afectar a la estabilidad del complejo que son: factor tiempo; factor luz; factor ambiente; factor temperatura; factor fuerza iónica y factor orden de adición de reactivos .

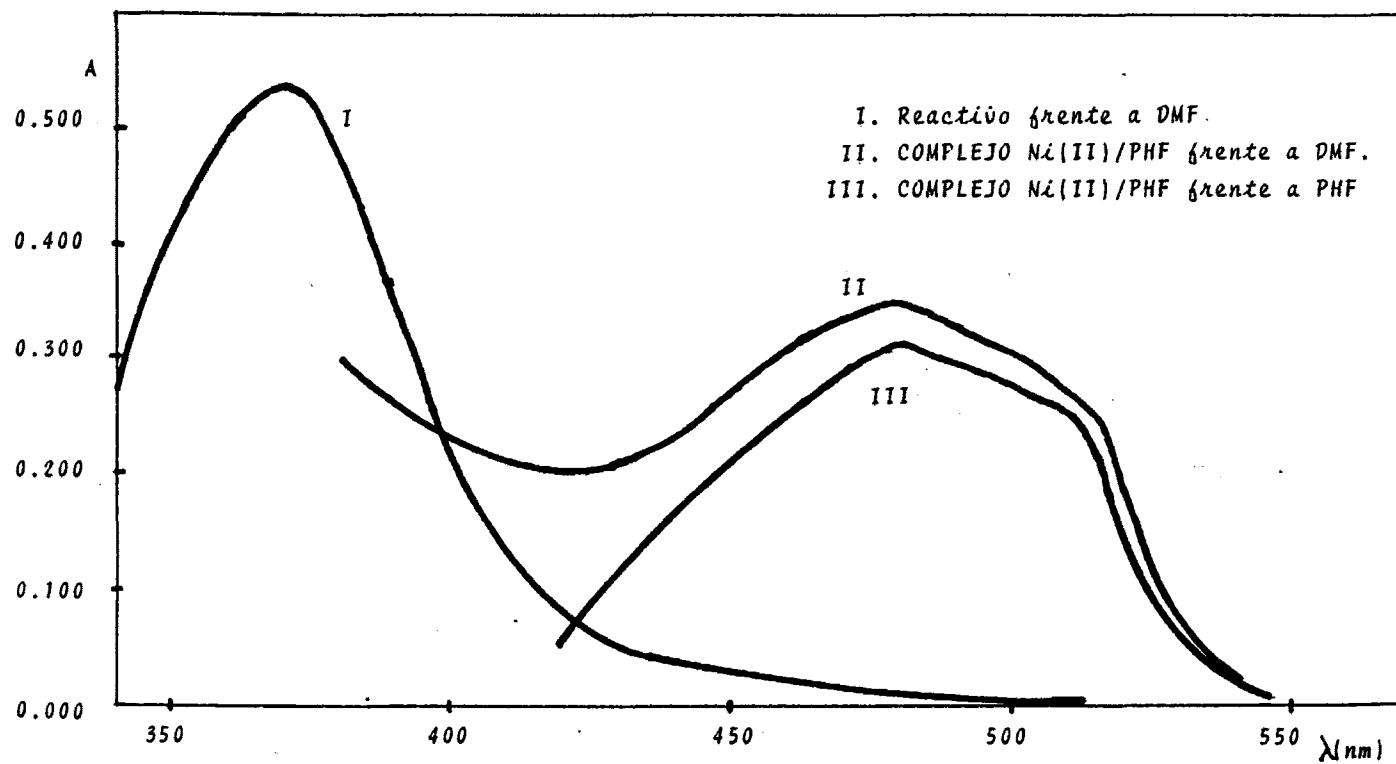


Figura 50. Espectro del complejo Ni(II)/PHF en DMF

6.5.3.2.- Factores que pueden influir en la estabilidad del complejo.

6.5.3.2.1.- Efecto tiempo.

Se ha experimentado la estabilidad del complejo en relación al tiempo. Las soluciones del complejo se prepararon con 0.5 mls de PHF $10^{-3}M$, 0.2 ml de Ni(II) $10^{-3}M$ y se añadió disolvente puro hasta completar un volumen total de 10 mls. Una vez preparadas las soluciones se protegieron de la acción de la luz, midiendo a continuación y a distintos intervalos de tiempo la absorción del complejo a 480 nm. Se han utilizado cubetas de cuarzo de 1 cm con sus correspondientes tapones y como blanco una solución de PHF de la misma concentración que la del ensayo. Se ha comprobado que la absorbancia aumenta durante un periodo de una hora y media para a continuación estabilizarse durante al menos otros 90 min.. Los resultados se muestran en la figura 51.

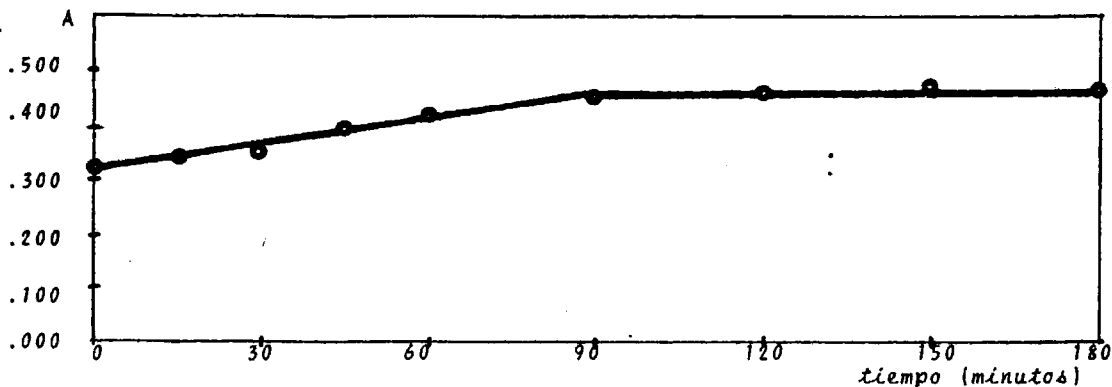


Figura 51. Efecto del tiempo sobre el complejo Ni(II)/PHF en DMF

6.5.3.2.2.- Efecto luz.

Se ha realizado el estudio de la estabilidad del complejo bajo la influencia de la luz. Para ello se prepararon muestras que contenían 0.5 mls de la solución de PHF $10^{-3}M$, 0.2 mls de la de Ni (II) de la misma concentración, a los que se añadió DMF pura hasta completar un volumen de 10 mls. Se midió la absorbancia a una longitud de onda de 480 nm, empleando cubetas de 1 cm de paso óptico y como blanco espectrofotométrico se utilizó una solución de PHF de la misma concentración que las soluciones a medir.

Cuando el complejo se sometió a la exposición de la luz solar directa, se comprobó que la absorbancia del complejo evolucionaba de manera idéntica a como lo hacía en la oscuridad, estabilizando su absorbancia al cabo de unos 90 minutos. Se sometió a continuación dos muestras idénticas al caso anterior a la influencia de la luz U.V. de distinta frecuencia, una de unos 320 nm y la otra de unos 252 nm. y durante intervalos de tiempo distintos. Los resultados han mostrado que en ambos casos la absorbancia progresa más rápidamente que con la luz solar, siendo este progreso mayor al ser más energética la radiación. Así con luz U.V. de unos 252 nm la absorbancia se hace constante al cabo de los sesenta min. -- alcanzando el mismo valor que con luz solar o con el paso del tiempo del experimento anterior.

Los resultados han mostrado que las soluciones que contienen al complejo no son necesarias su protección a la luz. Estos se muestran en la tabla 32 y están representados en la figura 52.

tiempo de exposición							
	t = 0	t = 30	t = 60	t = 90	t = 120	t = 150	t = 180
A ₁	0.318	0.349	0.385	0.468	0.465	0.469	0.471
A ₂	0.312	0.395	0.439	0.465	0.472	0.470	0.469
A ₃	0.319	0.445	0.473	0.477	0.471	0.473	0.473

A₁ complejo sometido a luz visible.

A₂ complejo sometido a luz U.V. de unos 320 nm.

A₃ complejo sometido a luz U.V. de unos 252 nm.

Tabla 32. Efecto de la luz sobre el complejo Ni(II)/PHF en DMF

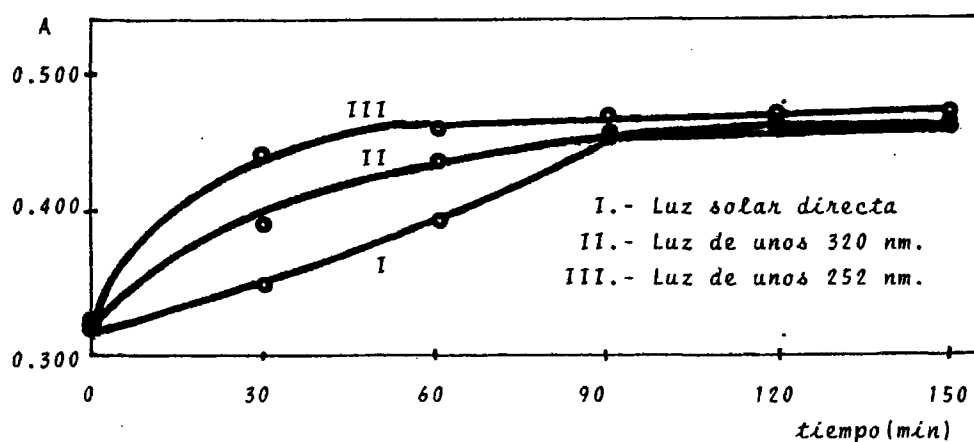


Figura 52. Efecto de las radiaciones sobre el complejo Ni(II)/PHF en DMF.

6.5.3.2.3.- Efecto temperatura.

Se ha estudiado la estabilidad que presentan las soluciones del complejo Ni(II)/PHF en DMF con las variaciones de temperatura.

Las soluciones se han preparado de manera idéntica a los casos anteriores, digamos, 0.5 mls de solución de PHF $10^{-3}M$ y 0.2 mls de la de Ni(II) $10^{-3}M$, el resto hasta 10 mls fué DMF pura. El blanco era una solución de PHF de la misma concentración que la del ensayo. Se usó de cubetas de 1 cm de paso óptico y las medidas se realizaron a 480 nm.

Las temperaturas a las que se ha sometido el complejo son: 0; 10; 20; 40; 50; 60; y 70°C, y el tiempo variable, dejando que las soluciones en el caso de haber estado sometidas a una temperatura superior a 20°C se atemperaron antes de realizar las medidas. Si ha sido necesario se ha añadido disolvente para obtener el volumen original.

Las soluciones sometidas a 0 y 10 °C se han mantenido a la misma temperatura a lo largo de toda la experiencia, preparandose incluso a esa temperatura. Las soluciones no se han protegido de la acción de la luz, pero si del ambiente.

Los resultados obtenidos muestran que las temperaturas de 0 y 10°C retrasan la consecución del máximo de absorbancia, mientras que las temperaturas por encima de 20°C la acortan, así a 70°C con 30 minutos de calentamiento se alcanza el máximo de absorción, siendo en todos los casos la meseta alcanzada idéntica. Los resultados se presentan en la tabla 33 y se representan en la figura 53.

T°C	A						
	tiempo de exposición.						
	t = 0	t = 30	t = 60	t = 90	t = 120	t = 150	t = 180
0	0.309	0.343	0.361	0.393	0.417	0.426	0.442
10	0.321	0.356	0.384	0.428	0.443	0.459	0.462
20	0.339	0.379	0.426	0.465	0.469	0.467	0.472
40	0.337	0.388	0.443	0.469	0.472	0.475	0.473
50	0.342	0.411	0.451	0.467	0.470	0.469	0.471
60	0.340	0.429	0.462	0.473	0.467	0.473	0.478
70	0.339	0.467	0.470	0.472	0.475	0.473	0.477

Tabla 33. Efecto de la temperatura sobre el complejo PHF/Ni(II) en DMF

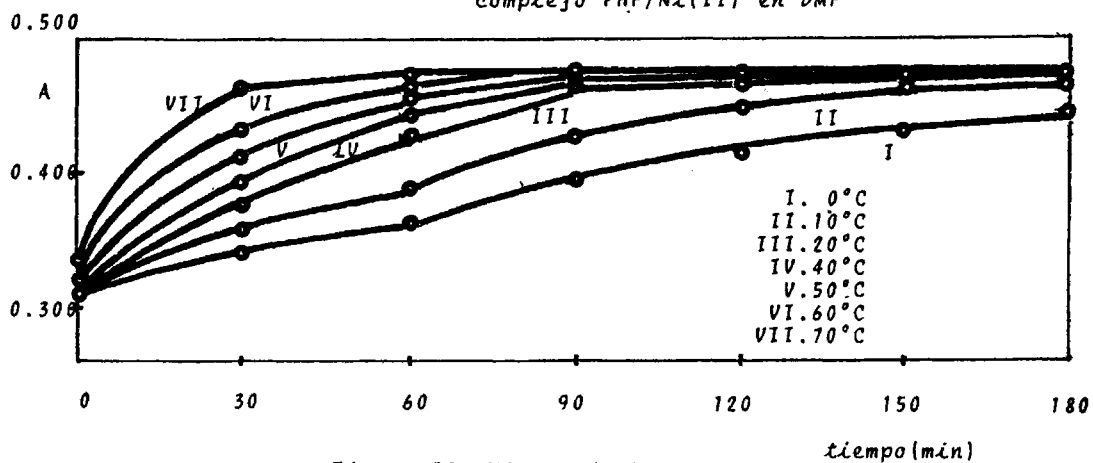


Figura 53. Efecto de la temperatura sobre el complejo PHF/Ni(II) en DMF

6.5.3.2.4.: Efecto del ambiente.

Se ha procedido a estudiar experimentalmente la influencia que el ambiente ejerce sobre la absorbancia del complejo. Para ello se han preparado soluciones del complejo, se han dejado destapadas para que permanecieran en contacto con la atmósfera del laboratorio y sin proteger de la acción de la luz. La temperatura a la que se ha realizado el experimento ha sido la ambiente (25°C). Las soluciones, cubetas y blanco han sido idénticos a los casos anteriores. Las medidas se han realizado a distintos intervalos de tiempo después de calentar la solución a 70°C durante 30 min. y atemperada la misma. Se tomo como tiempo cero el momento en que se hacia la primera medida.

Se ha comprobado que durante las dos primeras horas no se producen alteraciones en la absorbancia del complejo, pero a partir de ese momento se produce un efecto hipocrómico sobre la banda de absorción del mismo, efecto que se acentua con el paso del tiempo y que se puede explicar por el aumento en la disociación del compuesto en virtud de la absorción de agua por el disolvente. Los resultados se muestran en la figura 54.

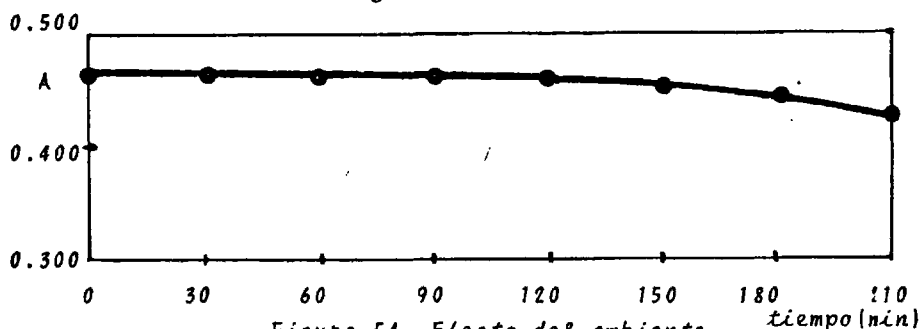


Figura 54. Efecto del ambiente sobre el complejo - Ni(II)/PHF en DMF

6.5.3.2.5.- Efecto fuerza iónica.

Se ha observado la influencia que la distinta fuerza iónica del medio ejerce sobre la formación del complejo. Para realizar esta experiencia se han empleado cantidades variables de: perclorato de litio y perclorato sódico, de forma que la fuerza iónica total fuera de 0.01; 0.02; 0.03; 0.04 y 0.05. Se ha podido observar que en todos los casos se produce un efecto hipocrómico sobre la banda de absorción del complejo, lo que puede ser explicado por un aumento de la disociación del mismo y asociaciones iónicas. El hecho está recogido en la figura 55.

Las soluciones del complejo, el blanco y las cubetas han sido idénticas a las experiencias anteriores. Las soluciones se prepararon a temperatura ambiente y a continuación y una vez añadida la sal se calentó a 70 °C durante 30 min. se atemperó y se realizaron entonces las medidas.

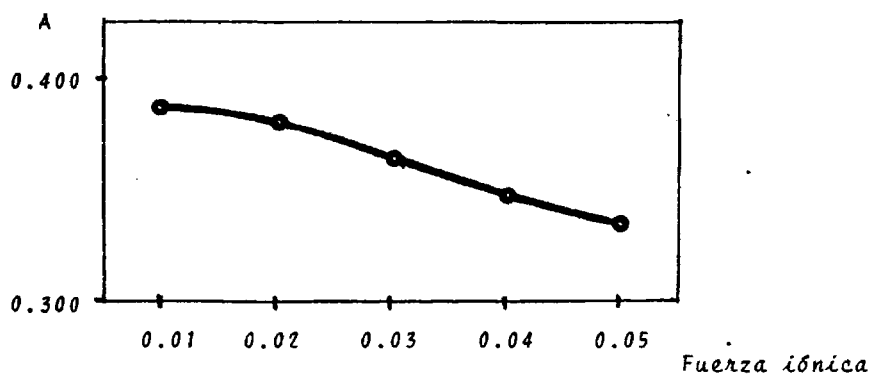


Figura 55. Efecto de la fuerza iónica sobre el complejo Ni(II)/PHF en DMF

6.5.3.2.6.- Efecto orden de adición de los reactivos.

Se ha establecido la influencia que ejerce el orden de adición de reactivos sobre la absorbancia del complejo. Para ello se han preparado soluciones que contenían 0.5 mls de la de PHF $10^{-3}M$ en DMF y 0.2 mls de la de Ni(II) de la misma concentración y en el mismo disolvente y se han completado con DMF hasta un volumen de 10 mls. Como blanco y cubetas se han empleado las mismas que en las experiencias anteriores. Las soluciones se prepararon a temperatura ambiente y se calentaron a 70 °C durante 30 min. se atemperaron y se realizaron las medidas.

Los resultados obtenidos han demostrado que el orden de adición de los reactivos no provoca ninguna alteración en el espectro de absorción del complejo.

6.5.3.2.7.- Conclusiones.

Los datos hasta aquí obtenidos sirven para establecer las condiciones en que será necesario operar. Estas se pueden resumir en las siguientes: las soluciones del complejo se preparan a temperatura ambiente y sin proteger de la acción de la luz, se calientan en un termostato a 70 °C y se mantienen así durante 30 minutos, pasado este tiempo se dejan atemperar, se añade disolvente si es necesario y se protege de la atmósfera mediante tapones hermeticos para evitar contaminaciones y absorción de agua.

Para evitar asociaciones iónicas el estudio se ha realizado sobre soluciones cuya fuerza iónica era la suministrada por los reactivos. En todos los casos se emplean cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico provistas de sus correspondientes tapones. Las medidas se realizan siempre a 480 nm.

6.5.3.3.- La composición del complejo Ni(II)/PHF en DMF.

Se ha estudiado la composición del complejo formado entre el ión Ni(II) y la PHF en DMF. Los métodos utilizados son los mencionados en el apartado 6.5.1.3. (pag 206) de esta memoria.

6.5.3.3.1.- Método de la fracción molar.

Se han preparado un conjunto de soluciones en las que la cantidad de reactivo se ha mantenido constante, variando la concentración de Ni(II). Cada una de ellas contenía 0.5 mls de la solución de PHF $10^{-3}M$, mientras que la de Ni(II) se añadieron cantidades que variaban desde 0 a 1mls, diluyendo a continuación cada solución con DMF hasta completar un volumen total de 10 mls.

Como blanco se ha empleado una solución de PHF de la misma concentración de la que se iba a medir.

Los resultados obtenidos de aplicar este método se muestran en la figura 56. Se puede observar en ella que existe un único punto de corte que equivale a una relación 1:1 de Ni(II)/PHF.

6.5.3.3.2.- Método de las variaciones continuas.

Se han preparado una serie de soluciones en las que la suma de concentraciones de Ni(II) y de PHF se ha mantenido constante e igual a $5 \times 10^{-5} M$. Dichas soluciones contenían desde 0 a 0.5 ml de Ni(II) y de 0.5 a 0 mls de la PHF, ambos $10^{-3}M$, completándose con DMF hasta un volumen total de 10 mls.

Como blanco se ha utilizado DMF pura. El método operatorio ha sido el ya descrito.

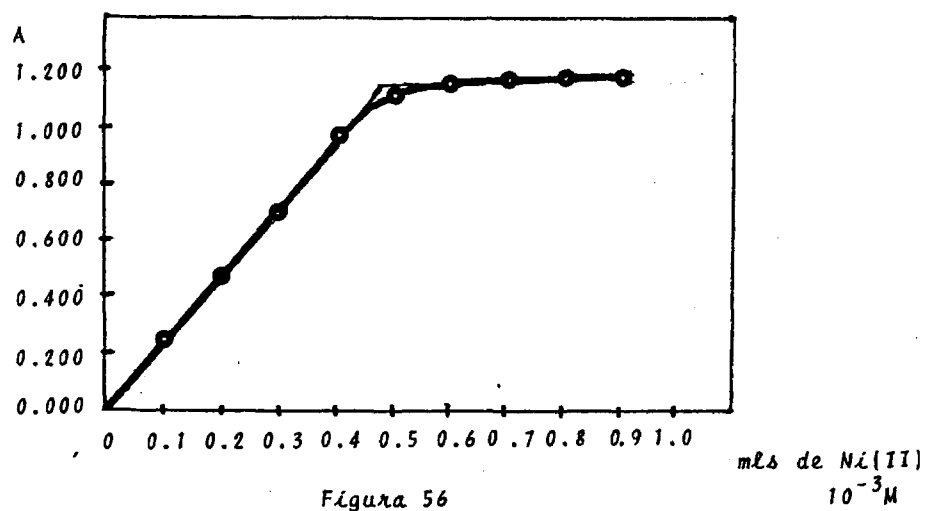


Figura 56

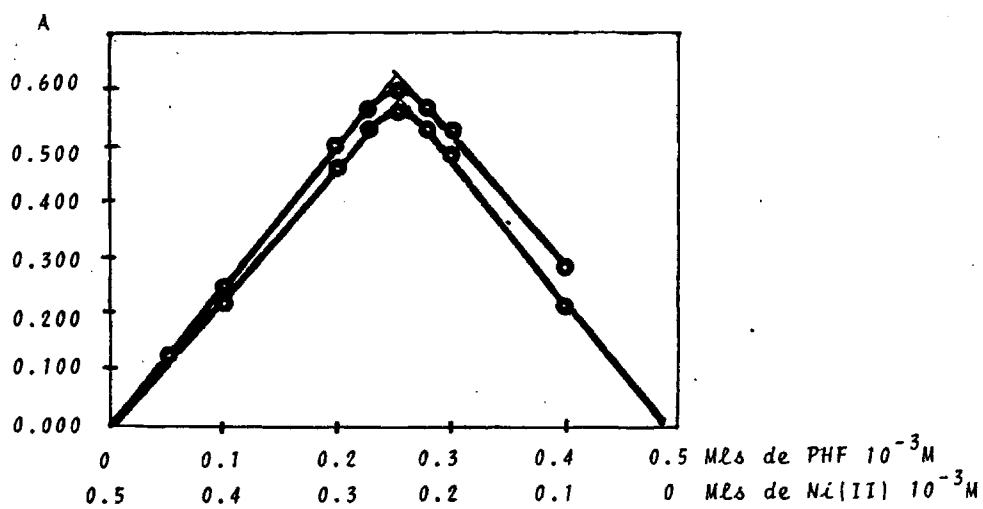


Figura 57.

En la figura 57 están representados los datos obtenidos,-- pudiendose establecer a partir de ella que las dos rectas que definen este método se cortan en un punto que determina una estequiometria 1:1 Ni(II)/PHF, resultando que concuerda con el método anteriormente descrito.

6.5.3.3.3.- Método de la línea recta.

En la figura 58 se muestran las representaciones obtenidas para la ecuación $1/A = f(1/V^n)$ y para los valores de $n = 0.5; 1; 2$ y 3 . V es el volumen de la solución de Ni(II) 10^{-3} M añadido frente a 0.5 mls de PHF 10^{-3} M. Se observa que la ecuación toma la forma de una recta cuando $n = 1$, hecho que confirma la estequiometria en contrada para el complejo en los métodos anteriores. Los valores se muestran en la tabla 34.

A	1/A	V en 0.1 ml	1/V ⁿ			
			n = 0.5	n = 1	n = 2	n = 3
0.120	8.33	0.5	1.41	2	4	8
0.230	4.35	1	1	1	1	1
0.349	2.87	1.5	0.82	0.67	0.44	0.30
0.470	2.13	2	0.71	0.50	0.25	0.13
0.599	1.67	2.5	0.63	0.40	0.16	0.06
0.712	1.40	3	0.58	0.33	0.11	0.04
0.835	1.20	3.5	0.53	0.28	0.08	0.02
0.951	1.05	4	0.50	0.25	0.06	0.02
1.073	0.93	4.5	0.47	0.22	0.05	0.01
1.148	0.87	5	0.45	0.20	0.04	-

Tabla 34.

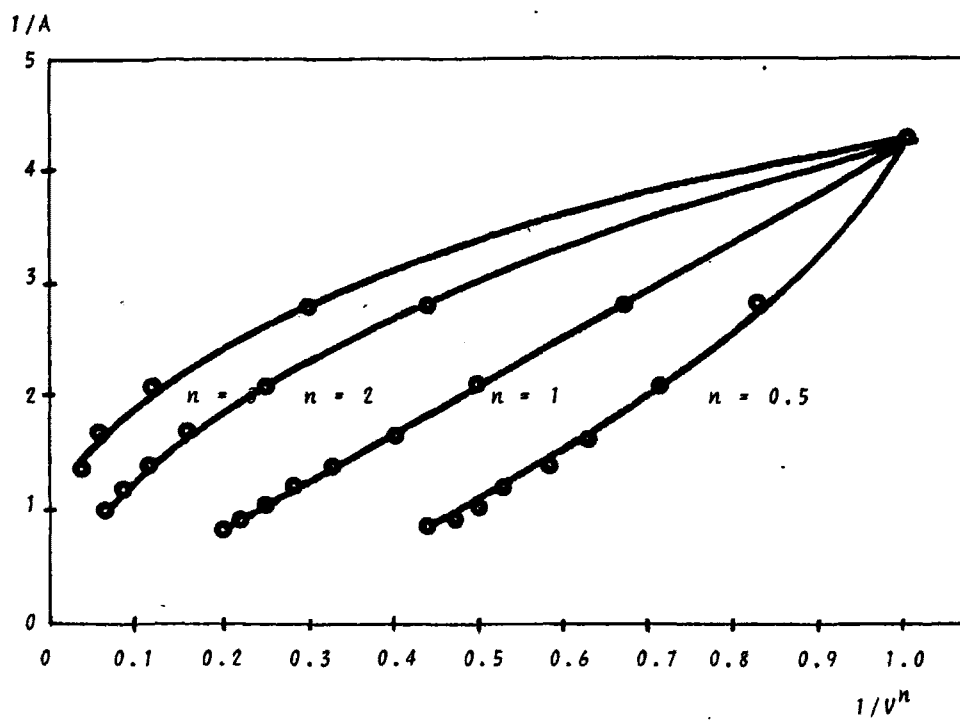
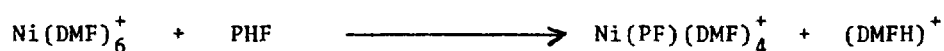


Figura 58

6.5.3.4.- Características y posible estructura del complejo.

Los resultados obtenidos por los tres métodos permiten concluir que la composición del complejo Ni(II)/PHF es 1:1 (1 de reactivo por 1 del catión). Teniendo en cuenta el estado del catión y del reactivo antes de la reacción, esta se puede escribir:



y la estructura del complejo es de naturaleza catiónica y se representa en la figura 59.

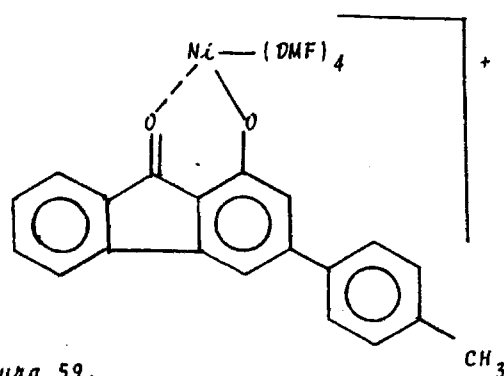


Figura 59.

Ya se ha discutido en la presente memoria (pag 211) la definición de sensibilidad. Así en esta reacción vale:

$$\epsilon = 2.36 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$$

y la definida por SANDELL

$$s = 0.25 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{cm}^2.$$

es decir, que se podría determinar por la formación de este complejo 0.0025 μg de Ni(II), utilizando cubetas cuya sección fuera de 1 cm^2 si la lectura de la absorbancia fuera de 0.001 en el espectrofotómetro.

Los métodos fracción molar y variaciones continuas además de servir para el establecimiento de la estequiometría del complejo suministran un procedimiento útil para estudiar las constantes de estabilidad aparente. Sin embargo, en este caso, la escasísima curvatura de la línea en ambos procedimientos, es decir, la escasa disociación del complejo, hace imposible el cálculo de las constantes de equilibrio mediante estos métodos.

6.5.3.5.- Curva de calibrado para el complejo PHF/Ni(II) en DMF.

Se ha realizado la curva de calibrado para el complejo formado entre la PHF y el catión Ni(II). Las condiciones de trabajo han sido las ya previamente establecidas. La curva se ha realizado midiendo absorbancias a una longitud de onda de 480 nm. En la obtención de la curva patrón se ha mantenido constante la concentración de la PHF e igual a $5 \times 10^{-5} \text{ M}$, mientras que se variaba la concentración de Ni(II) desde 0.05 a 0.5 ml de solución 10^{-3} M . El conjunto de soluciones se diluían hasta 10 mls con DMF pura. Como solución blanco se ha empleado una de PHF de la misma concentración que las muestras a ensayar.

Representando los valores de la absorbancia frente a μg de Ni(II)/ml se obtiene la figura 60, que es la curva de calibrado

del método. El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de--
concentraciones de 0.29 a 2.64 $\mu\text{g/ml}$ de Ni(II), llegando a partir
de ese punto a la saturación. La curva de RIGBOM (150) ha mostrado
que el intervalo de concentraciones donde se comete un error más -
pequeño es el comprendido entre 1.47 y 2.35 $\mu\text{g/ml}$ de Ni(II).

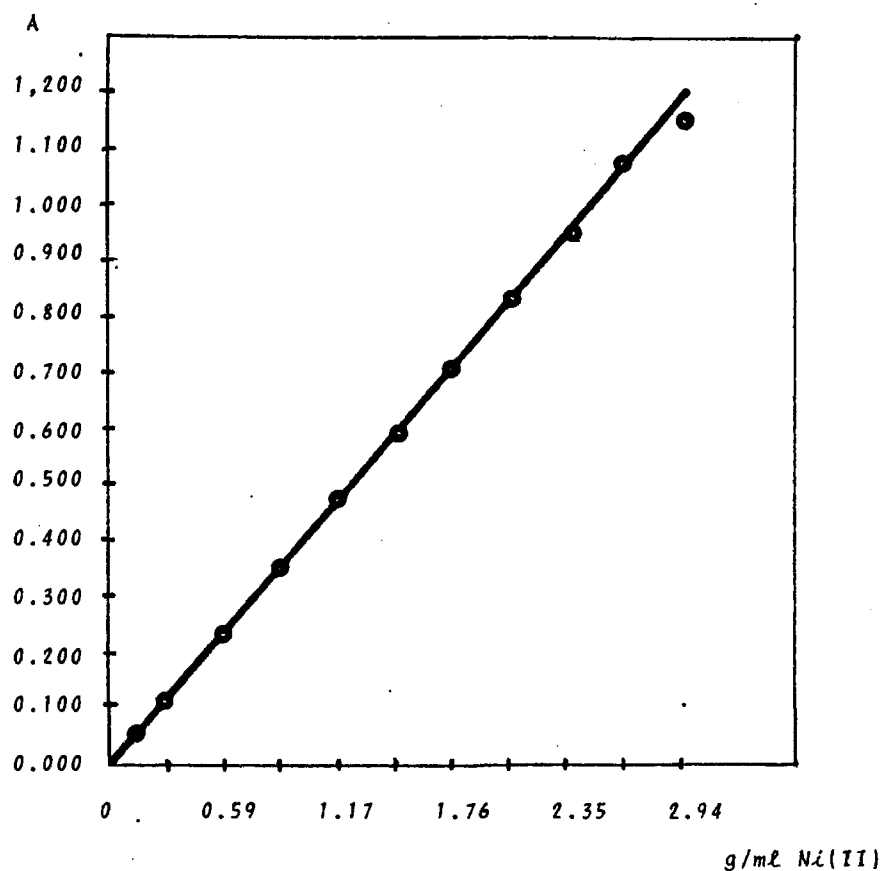


Figura 60. curva de calibrado del complejo
Ni(II)/PHF en DMF

6.5.3.6.- Cálculo de la precisión del método.

6.5.3.6.1.- Cálculo de la precisión para muestras distintas.

Se ha determinado haciendo las medidas sobre una serie de muestras por análisis de cinco alícuotas de Ni(II) y comparando a continuación el valor medio de los resultados encontrados sobre la línea de calibrado, con el contenido real en el catión. Los resultados se registran en la tabla 35.

MUESTRA	µg/ml PUESTOS Y VOLUMEN(ml)	µg/ml ENCONTRADOS ESPECTROFOTOMETRICAMENTE(valor medio de 5 determinaciones.)	DESVIACION µg/ml	% DESVIACION.
1	0.47(0.08)	0.46	-0.01	-2.1
2	0.59(0.10)	0.62	0.03	5.0
3	0.70(0.12)	0.68	-0.02	-2.8
4	1.06(0.18)	1.02	-0.04	-3.7
5	1.47(0.25)	1.56	0.07	4.7
6	1.82(0.31)	1.83	0.01	0.5
7	2.23(0.38)	2.26	0.03	1.3
8	2.41(0.41)	2.37	-0.04	1.6
9	2.58(0.44)	2.60	0.02	0.7

Tabla 35.

6.5.3.6.2.- Cálculo de la precisión del método para muestras idénticas.

Se ha determinado la precisión del método mediante análisis

sis de soluciones que contenian todas 0.35 ml de la solución 10^{-3} M. (2.05 $\mu\text{g/ml}$). Se añadió siempre 0.5 mls de la de PHF y se diluía a 10 mls con DMF. Las condiciones operatorias son las establecidas y como blanco una de PHF de la misma concentración que la que se iba a medir. Los resultados se registran en la tabla 36.

MUESTRA	$\mu\text{g/ml}$ de Ni(II) ENCONTRADOS	V(mls) PUESTOS	\bar{X}	x_i	x_i^2
1	2.09	0.35	2.05	0.04	0.16×10^{-2}
2	2.05	"	"	0	0
3	2.03	"	"	-0.02	0.04×10^{-2}
4	2.01	"	"	-0.04	0.16×10^{-2}
5	2.09	"	"	0.04	0.16×10^{-2}
6	2.02	"	"	-0.03	0.09×10^{-2}
7	2.02	"	"	-0.03	0.09×10^{-2}
8	2.08	"	"	0.03	0.09×10^{-2}
9	2.07	"	"	0.02	0.04×10^{-2}

Tabla 36.

El valor de la desviación standar para los expresados es:

$$s = \sqrt{\frac{(x_i)^2}{n - 1}} = \pm 0.03 \mu\text{g/ml de Ni(II)}$$

ninguna de las medidas cumplen la condición de rechazo de 2.5s o 4s (dependiendo del criterio tomado). Así resulta que el intervalo de confianza (μ) supuesto que la probabilidad de error es del 1% es:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

t es el factor de STUDENT, que en este caso vale 2.90, entonces:

$$\mu = 2.05 \pm \frac{2.90 \times 0.03}{3} = 2.05 \pm 0.029 \mu\text{g/ml de Ni(II)}$$

6.5.3.7.-Interferencias.

Se establecen en cuanto que iones ejercen interferencias sobre la reacción. El estudio se ha llevado a cabo en soluciones con 1.47 $\mu\text{g/ml}$ de Ni(II), 0.25ml de la solución de Ni(II) 10^{-3}M , y las condiciones han sido las establecidas. Los iones extraños se han añadido en un entorno de unas cinco veces la cantidad de Ni(II). Los resultados se presentan en la tabla 36.

ION	A	ION	A
---	0.588	---	0.594
NO_3^-	0.582	K(I)	0.583
Br^-	0.579	Na(I)	0.601
Cl^-	0.593	Li(I)	0.597
SO_4^{2-}	0.586	Cu(II)	0.631
IO_3^-	0.573	Mn(II)	0.587
F^-	0.562	Cr(III)	0.603
SCN^-	0.577	Pb(II)	0.693
WO_4^{2-}	0.632	Hg(II)	0.638
CrO_4^{2-}	0.932	Zr(IV)	0.849
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.563	La(III)	0.437
NO_2^-	0.593	U(III)	0.605
S^{2-}	0.583	Zn(II)	0.703
CO_3^{2-}	0.536	Ag(I)	0.586
ClO_4^-	0.586	Sn(II)	0.579
BrO_3^-	0.583	Mg(II)	0.591
I^-	0.631	Ca(II)	0.579
		Al(III)	0.589

Tabla 36.

Se observa, que si bien es cierto que la mayoría de los aniones no interfieren, como era de preveer, si lo hacen considerables cationes. No nos proponemos aquí un estudio exhaustivo de interferencias.

6.5.4.- Estudio y aplicaciones analíticas del complejo que forman Fe-(III) y PHF en Dimetilsulfóxido

Aquí se da cuenta de la investigación experimental, que por primera vez se ha realizado, de la reacción de formación de complejos entre la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona y el Fe(III). Dicho estudio se circunscribe a la formación de un complejo binario con el DMSO como disolvente.

Se pretende establecer las condiciones óptimas de trabajo e identificar la naturaleza del complejo, para aplicar dicha información a la valoración cuali y cuantitativa del Fe(III) en el citado medio.

6.5.4.1.- Espectro del complejo Fe(III)-PHF en DMSO.

Se utilizan soluciones de Fe(III) en forma de nitrato 10^{-3} M. y de igual concentración para el reactivo PHF. El espectro se estableció en el intervalo de longitudes de onda 340-700 nm. La solución empleada contiene en un volumen total de 10 mls, 1.4 mls de la de PHF, 0.7 mls de la del catión y el resto DMSO, añadidos en el orden escrito. El blanco espectrofotométrico es en un caso DMSO, y en otro una solución de PHF de la misma concentración que la preparada anteriormente. Las medidas se realizaron de inmediato de -- preparar las soluciones. Los datos previos hacen suponer una composición posible del complejo ML_2 . Los espectros obtenidos aparecen en la figura 61. De la observación de tal figura se consiguen las conclusiones siguientes:

- 1.- Que el espectro de absorción del complejo Fe(III)-PHF en DMSO presenta un máximo de absorción a 414-416 nm.
- 2.- Que la máxima diferencia entre los valores de las absorbancias reactivo-complejo es a 420 nm.

Como quiera que la diferencia máxima entre las absorbancias del complejo y reactivo se presenta a una longitud de onda -- de 420 nm., esta será la elegida para todas las experiencias sucesivas. En las condiciones en que se ha preparado el complejo este aparece como amarillo-rojizo.

Se presentan seguidamente algunos factores que pueden afectar a la estabilidad del complejo, que son: factor tiempo; factor luz; factor temperatura, factor ambiente, factor fuerza iónica y -

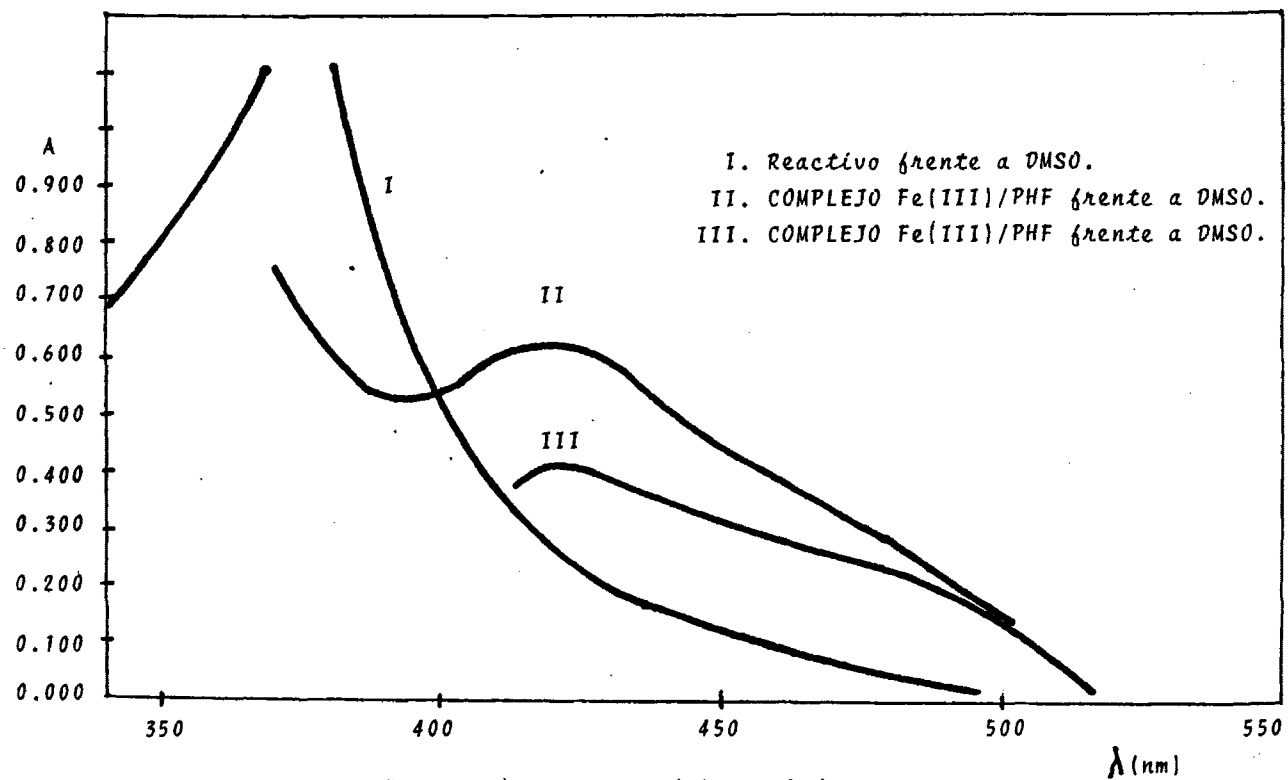


Figura 61. Espectro del complejo Fe(III)/PHF en DMSO.

factor orden de adición de reactivos.

6.5.4.2.- Factores que pueden influir en la estabilidad del comple-

jo. _

6.5.4.2.1.- Efecto tiempo. _

Se ha realizado un estudio de la estabilidad, con respecto al tiempo, de soluciones de complejo preparadas con 1.4 ml de PHF- $10^{-3}M$ y 0.7 mls de $Fe(III) 10^{-3}M$, a las que se añadió DMSO hasta completar un volumen de 10 mls. Una vez preparadas las soluciones se protegieron de la acción de la luz, midiendo a continuación y a distintos intervalos de tiempo la absorción del complejo a 420 nm. Las cubetas utilizadas son de cuarzo de 1 cm de paso óptico y como blanco una solución de PHF de la misma concentración que la que se mide. Se ha comprobado que durante los primeros 30 minutos la absorbancia se mantiene constante comenzando a decrecer a partir de ese punto, de manera que al cabo de cuatro horas la pérdida de absorción es del 76%.

Los valores obtenidos se representan en la figura 62.

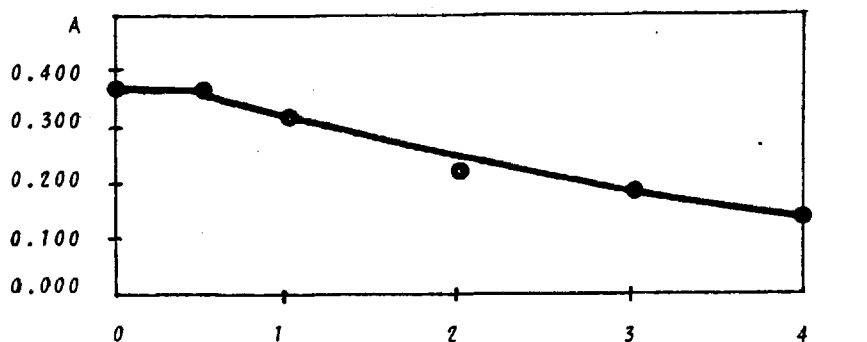


Figura 62. Efecto del tiempo sobre el complejo Fe(III)/PHF en DMSO.

6.5.4.2.2.- Efecto de las radiaciones.-

Se ha estudiado la estabilidad del complejo bajo la influencia de las radiaciones. Para este propósito se prepararon muestras que contenían 1.4 mls de PHF $10^{-3}M$ y 0.7 mls de la de Fe(III) 10^{-3} , a las que se añadió DMSO hasta completar un volumen de 10 mls.

En primer lugar se midió la absorbancia a una $\lambda = 420 \text{ nm.}$ cuando el complejo se sometió a la luz solar directa, comprobándose que al cabo de una hora la absorbancia había descendido en un 60%. Se sometieron a continuación dos muestras idénticas al caso anterior a la influencia de luz U.V. de dos longitudes de onda distintas, -- cuando la radiación fue de unos 320 nm, el valor de la absorbancia descendió, al cabo de una hora, un 79 %, mientras que si la radiación era de unos 252 nm, el decremento al cabo de media hora era -- del 87 %. Se produce por tanto una descomposición fotoquímica del complejo que se intensifica a medida que la radiación se va haciendo más energética. Todas las medidas han sido realizadas a temperatura ambiente, con cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, herméticamente cerradas y como blanco solución de PHF de la misma concentración que la que se iba a medir.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 37 y en la figura 63.

tiempo de exposición							
	t = 0	t = 10	t = 20	t = 30	t = 40	t = 50	t = 60
A ₁	0.388	0.364	0.314	0.278	0.238	0.190	0.156
A ₂	0.391	0.301	0.228	0.154	0.133	0.095	0.082
A ₃	0.382	0.223	0.123	0.048	-	-	-

A₁ complejo sometido a luz visible.

A₂ complejo sometido a la luz U.V. de unos 320 nm.

A₃ complejo sometido a la luz U.V. de unos 252 nm.

Tabla 37. Efecto de la luz sobre el complejo Fe(III)/PHF en DMSO.

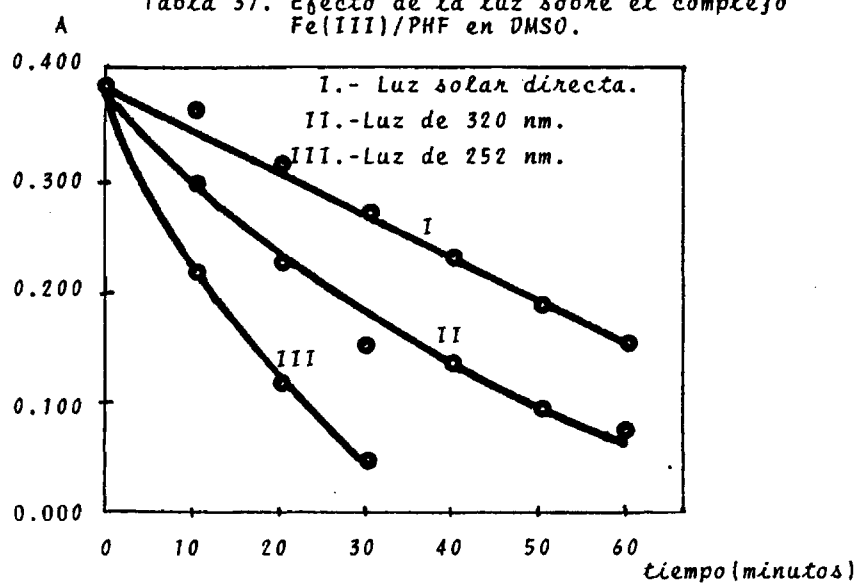


Figura 63. Efecto de las radiaciones sobre el complejo PHF/Fe(III) en DMSO.

6.5.4.2.3.- Efecto temperatura.

Se ha estudiado la estabilidad que presentan las soluciones del complejo PHF/Fe(III) en DMSO con las variaciones en la temperatura.

Las soluciones se han preparado añadiendo a 1.4 mls de la solución de PHF $10^{-3}M$, 0.7 mls de la de Fe(III) de la misma concentración y diluyendo a continuación con DMSO hasta completar un volumen de 10 mls.

Las temperaturas a las que se ha sometido el complejo han sido de: 20; 30; 40; 50; 60 y 70 °C, a distintos intervalos de tiempo, dejando que las soluciones se atemperaran antes de realizar las medidas. Si ha sido necesario se ha añadido disolvente para obtener el volumen original.

Las absorbancias se han medido a 420 nm y después de someter a cada muestra a la temperatura adecuada durante el intervalo de tiempo considerado. Todas las muestras han estado protegidas de la acción de la luz mientras ha durado la experiencia.

Se ha usado de cubetas de 1 cm de paso óptico con sus tapones y como blanco una solución de PHF que contenía 1.4 mls $10^{-3}M$ y el resto DMSO hasta un volumen de 10 mls.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 38 y representados en la figura 64.

T °C	Tiempo de exposición						
	A						
	t = 0	t = 15	t = 30	t = 45	t = 60	t = 75	t = 90
20	0.389	0.388	0.386	0.346	0.328	0.283	0.269
30	0.391	0.381	0.366	0.319	0.272	0.229	0.203
40	0.386	0.344	0.298	0.273	0.231	0.197	0.168
50	0.386	0.314	0.258	0.203	0.160	0.157	0.126
60	0.390	0.278	0.231	0.176	0.144	0.128	0.073
70	0.389	0.248	0.182	0.129	0.076	0.030	-

Tabla 38. Efecto de la temperatura sobre el complejo PHF/Fe(III) en DMSO

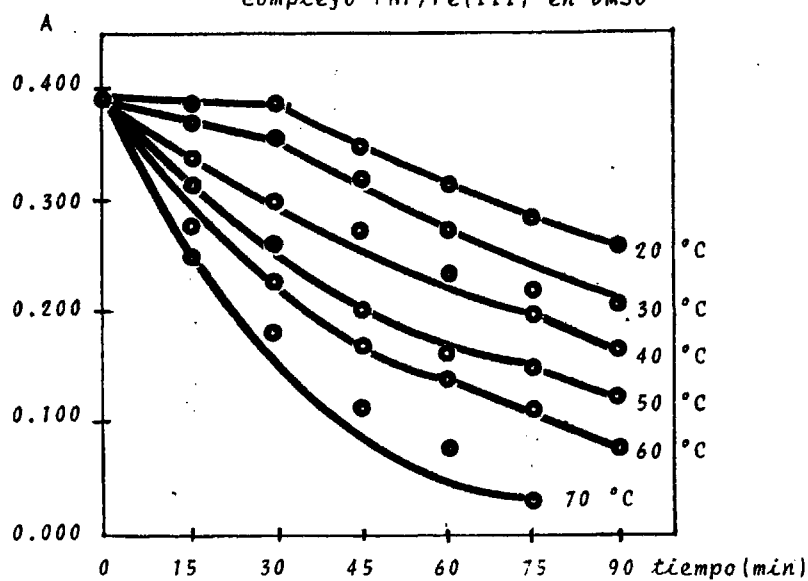


Fig 64. Efecto de la temperatura sobre el complejo Fe(III)/PHF en DMSO

6.5.4.2.4.- Efecto del ambiente.

Se ha procedido a estudiar experimentalmente la influencia que el ambiente ejerce sobre la absorbancia del complejo. Para ello se han preparado soluciones del complejo y se han dejado destapadas para que permanecieran en contacto con la atmósfera del laboratorio, pero en lugar oscuro para evitar la exposición a las radiaciones. La temperatura a la que se ha realizado el experimento ha sido la ambiente. Las soluciones del complejo se prepararon con 1.4 mls de la solución de PHF $10^{-3}M$, 0.7 mls de la solución de Fe(III) $10^{-3}M$ y enrase con DMSO hasta 10 mls. Como blanco se empleó una solución de PHF que contenía 1.4 mls de su solución en un volumen total de 10 mls. Las medidas se realizaron a 420 nm y con cubetas de 1 cm de cuarzo. Las medidas se realizaron a distintos intervalos de tiempo. Se ha comprobado que durante los primeros 30 minutos no se producen modificaciones en los valores de la absorbancia del complejo, pero a partir de ese punto se produce un intenso efecto hipocrómico sobre la banda de absorción del complejo, más intenso que cuando las soluciones se han mantenido tapadas, lo que puede ser explicada en virtud de un aumento de la disociación del complejo por la absorción de agua por el disolvente. Los resultados se muestran en la figura 65.

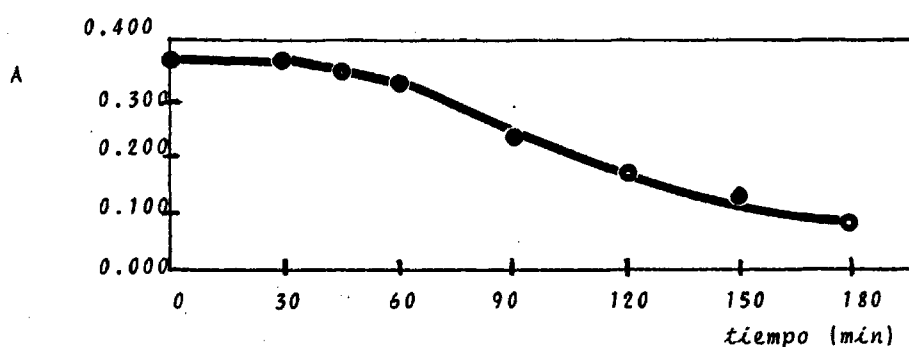


Figura 65. Efecto del ambiente sobre el complejo - PHF/Fe(III) en DMSO

6.5.4.2.5.- Efecto fuerza iónica.

Se ha observado la influencia que la distinta fuerza iónica del medio ejerce sobre la formación del complejo. Para realizar esta experiencia se han empleado cantidades variables de: perclorato de litio y perclorato sódico, de forma que la fuerza iónica total fuera de 0.01; 0.02; 0.03; 0.04 y 0.05. Se ha podido observar que en todos los casos se produce un efecto hipocrómico sobre la banda de absorción del complejo, lo que puede ser explicado en función de un aumento en la disociación del mismo y de asociaciones iónicas. Los resultados están recogidos en la Figura 66.

Las soluciones empleadas eran idénticas a las preparadas para las experiencias anteriores. Como blanco se ha empleado una solución de PHF en DMSO de la misma concentración que la problema, haciéndose estas a 420 nm. Las soluciones se han protegido de las radiaciones, se han mantenido tapadas y a la temperatura ambiente, haciéndose las medidas inmediatamente después de la preparación de las soluciones.

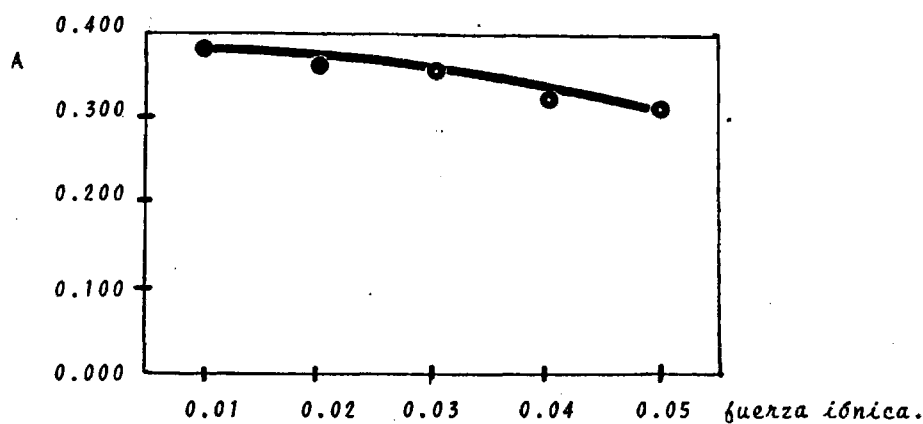


Figura 66. Efecto de la fuerza iónica sobre el complejo PHF/Fe(III) en DMSO.

6.5.4.2.6.- Efecto orden de adición de los reactivos.

Se ha establecido la influencia que ejerce el orden de adición de reactivos sobre la absorbancia del complejo. Para ello se han preparado soluciones idénticas a los casos anteriores, empleándose el mismo procedimiento operatorio.

Los resultados obtenidos han permitido concluir que el orden en que se añaden los reactivos no provoca ninguna alteración sobre la absorción del complejo.

6.5.4.2.7.- Conclusiones.

Los datos hasta aquí obtenidos han permitido establecer las condiciones en que será necesario operar. Estas se pueden resumir en las siguientes: las soluciones del complejo se preparan y mantie

nen a temperatura ambiente, se protegen de la acción de las radiaciones con papel de aluminio ennegrecido por una de sus caras y -- conservando las soluciones aisladas del ambiente mediante tapones herméticos. Las medidas se realizan inmediatamente despues de -- preparar las soluciones. Las mismas se hacen siempre a 420 nm.

Para evitar asociaciones el estudio se ha realizado sobre soluciones cuya fuerza iónica era la suministrada por los reactivos. En todos los casos se emplean cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, provistas de sus correspondientes tapones.

6.5.4.3.- La composición del complejo Fe(III)/PHF en DMSO.

Se ha estudiado la composición del complejo formado entre el ión Fe(III) y la PHF en DMSO. Los métodos utilizados son los -- mencionados en el apartado 6.5.1.3. (pag 206) de esta memoria.

6.5.4.3.1.- Método de la fracción molar.

Se han preparado una serie de soluciones en las que la cantidad de reactivo se ha mantenido constante, variando la concentración de Fe(III). Cada una de ellas contenía 2 mls de la solución de PHF $10^{-3}M$, mientras que de la solución de Fe(III) se añadieron cantidades desde 0.1 a 1.5 mls. Cada solución así preparada se diluía luego a 10 mls con DMSO. Se midieron sus absorbancias frente a un blanco que contenía 2 mls de la solución de PHF $10^{-3}M$ en 10 mls de volumen total. Las soluciones se midieron operando como precedentemente se ha descrito.

Los resultados obtenidos de aplicar éste método se muestra en la figura 67. Se puede observar en ella que existe un único punto de corte que equivale a una relación 1:2 de Fe(III)/PHF.

6.5.4.3.2.- Método de las variaciones continuas.

Se han preparado una serie de soluciones en las que la suma de concentraciones del Fe(III) y de la PHF se han mantenido constantes e igual a $10^{-4}M$. Dichas soluciones contenían desde 0 a 1 ml de la de Fe(III) y de 1 a 0 mls de la de PHF en un volumen total de 10 mls conseguidos con DMSO. El método operatorio ha sido el -- precedentemente descrito. Como blanco espectrofotométrico se ha usado DMSO.

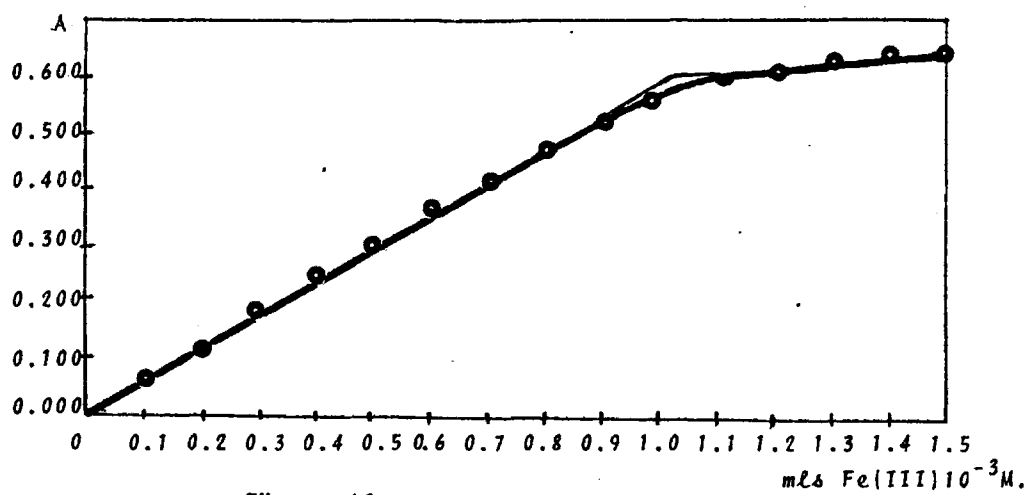


Figura 67.

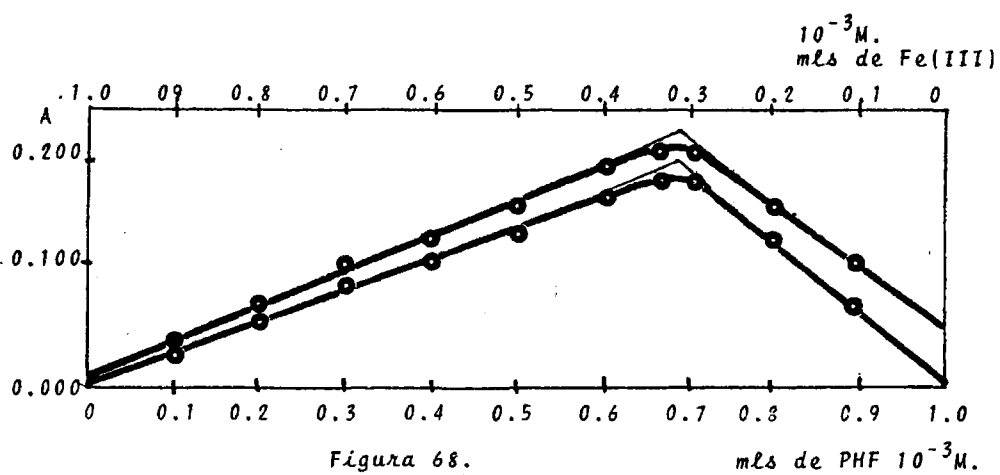


Figura 68.

En la figura 68 están representados los datos obtenidos,-- pudiendo establecer a partir de ellos que las dos rectas que definen este método se contan en un punto que determina una estequiometría 1:2 Fe(III)/PHF, resultando que coincide con el método anteriormente descrito.

6.5.4.3.3.- Método de la línea recta.

En la figura 69 se muestran las representaciones obtenidas para la ecuación $1/A = f(1/V^n)$ y para los valores de $n = 0.5; 1; 2$ y 3 . V es el volumen de la solución de Fe(III) $10^{-3}M$ añadido frente a 0.5 mls de la de PHF $10^{-3}M$. Se observa que la ecuación toma la forma de una recta cuando $n = 2$, hecho que confirma la composición encontrada para el complejo por los métodos anteriores. Los valores se presentan en la tabla 39.

A	1/A	V en 0.1ml	1/V ⁿ			
			n = 0.5	n = 1	n = 2	n = 3
0.025	40	0.5	1.42	2	4	8
0.058	17.24	1	1	1	1	1
0.088	11.36	1.5	0.82	0.67	0.44	0.30
0.109	9.17	2	0.71	0.50	0.25	0.13
0.138	7.25	2.5	0.63	0.40	0.16	0.06
0.142	7.04	3	0.58	0.33	0.11	0.04
0.145	6.90	3.5	0.53	0.28	0.08	-
0.147	6.80	4	0.50	0.25	0.06	-
0.141	7.09	4.5	0.47	0.22	0.05	-
0.140	7.14	5	0.45	0.20	0.04	-

Tabla 39.

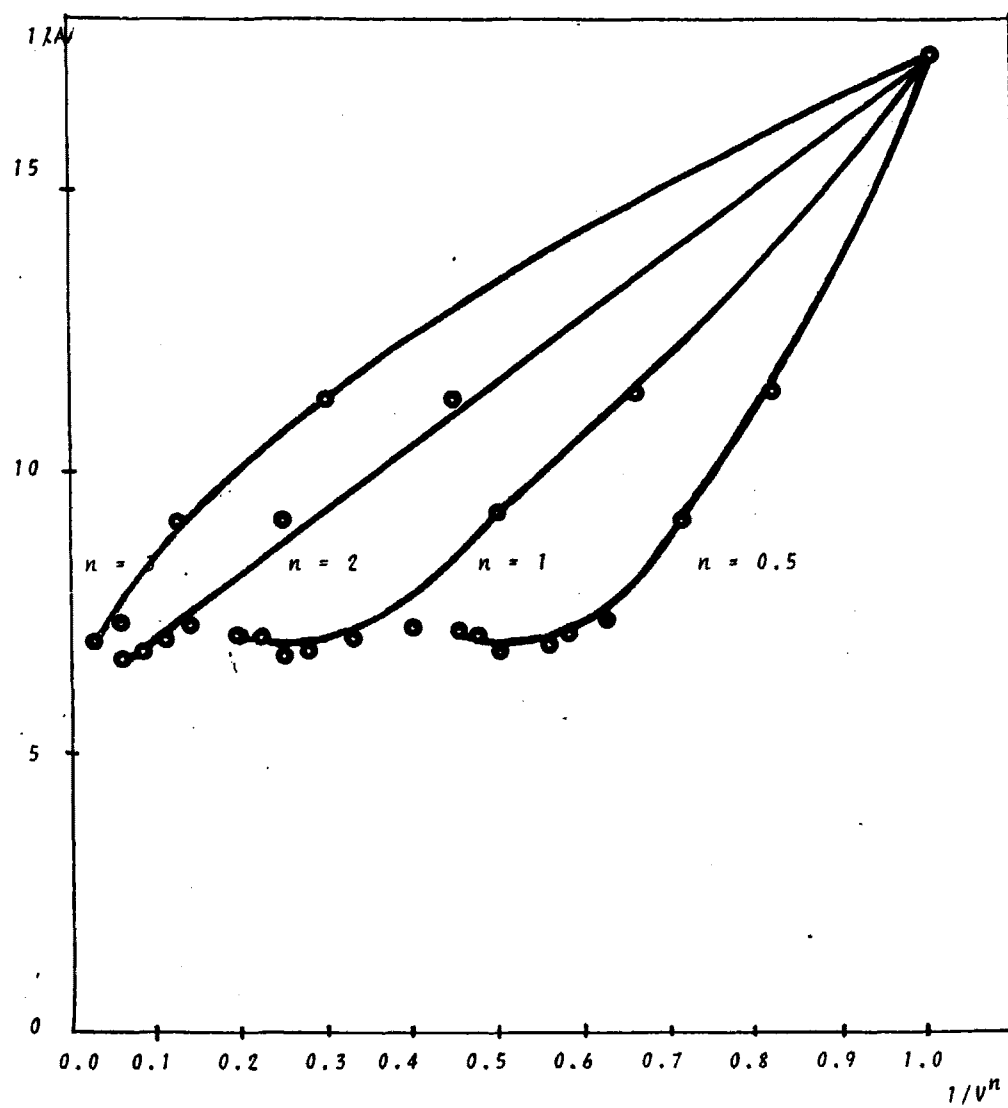
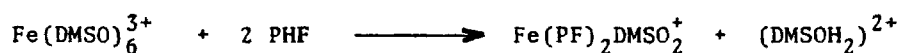


Figura 69.

6.5.4.4. Características y posible estructura del complejo.

Los resultados obtenidos por los tres métodos indican que la composición del complejo Fe(III)/PHF en DMSO es 1:2 (2 de reactivo por 1 de Fe(III)). Teniendo en cuenta los estados del catión y del reactivo antes de la reacción, esta se puede escribir:



y la estructura del complejo es pues de naturaleza catiónica y se representa en la figura 70.

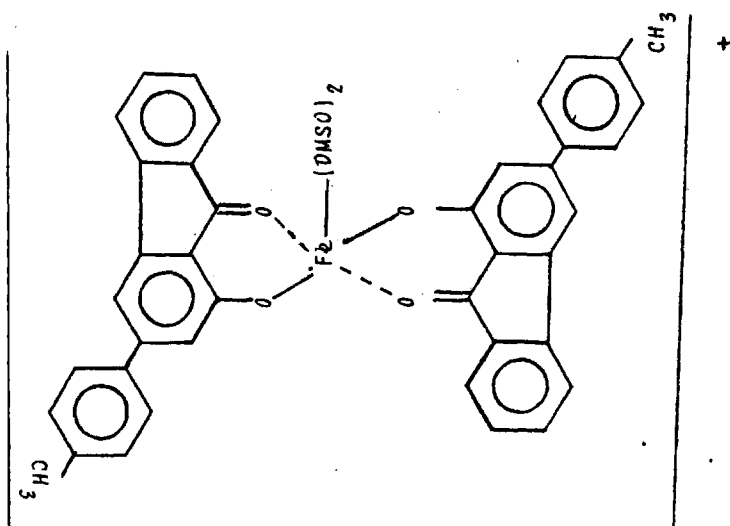


Figura 70.

La sensibilidad dada por la absorptividad molar es:

$$\epsilon = 5.82 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l.}$$

mientras que la sensibilidad a 420 nm definida por SANDELL vale:

$$s = 0.96 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$$

es decir, que se podría determinar por la formación de este complejo 0.0096 μg de Fe(III) utilizando cubetas cuya sección fuera de 1 cm^2 , si la lectura de la absorbancia fuera de 0.001 en el espectrofotómetro.

Los métodos fracción molar y variaciones continuas además de permitirnos establecer la composición del complejo, nos suministran un procedimiento útil para estudiar las constantes de estabilidad aparente.

a) según la gráfica de fracciones molares;

$$\alpha = 4.1\% \quad C_0 = 0.97 \times 10^{-4}$$

$$K_d = \frac{[\text{PHF}]^2 [\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(PHF)}_2]} = 2.70 \times 10^{12}$$

b) según la figura de variaciones continuas;

$$\alpha = 8.8\% \quad C_0 = 0.31 \times 10^{-4}$$

$$K_d = \frac{[\text{PHF}]^2 [\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(PHF)}_2]} = 2.75 \times 10^{12}$$

Por lo que se puede establecer que el valor de la constante de disociación del complejo es de $2.7 \pm 0.1 \times 10^{-12} \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}$, cuando la temperatura ha sido de 20°C.

Si se expresa en términos de la constante de formación:

$$K_f = 0.36 \pm 0.01 \times 10^{12} \text{ l}^2 \text{ mol}^{-2}$$

6.5.4.5.- Curva de calibrado para el complejo PHF/Fe(III) en DMSO.

Se ha realizado la curva de calibrado del método para el complejo formado entre la PHF y el catión Fe(III) en DMSO. Las condiciones de trabajo han sido las establecidas. En la obtención de la curva patrón se ha mantenido constante la concentración de la PHF e igual a $4 \times 10^{-4} \text{ M}$, mientras que se variaba la concentración del catión desde 0.1 a 2 mls de la solución 10^{-3} M . El conjunto de soluciones se diluían hasta 10 mls con DMSO puro. Como solución blanco se ha empleado una que contenía 4 mls de la PHF 10^{-3} M en 10 mls de solución.

Dados los valores obtenidos hemos considerado oportuno obtener la curva de calibrado mediante el método de ajuste por mínimos cuadrados, según la siguiente ecuación:

$$x = my + b$$

x : absorbancia

y: mls de solución de Fe(III)

m: inclinación de la recta

b: la distancia del origen al punto de intersección con la recta sobre el eje x.

m y b se obtienen mediante las siguientes ecuaciones:

$$m = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum y^2 - (\sum y)^2} \quad \text{y} \quad b = \frac{\sum y^2 \sum x - \sum y \sum xy}{n \sum y^2 - (\sum y)^2}$$

Los valores obtenidos para las variables que intervienen en las anteriores fórmulas son :

$$n = 19$$

$$\sum x = 11.419 \quad \sum y = 19.000$$

$$\sum xy = 14.876$$

$$\sum y^2 = 24.700$$

y por consiguiente el valor de $m = 0.606$ y de $b = -0.005$

En la tabla 40 se presentan los valores obtenidos para la absorbancia y el corregido por el anterior método.

V(mls)	$\mu\text{g/ml}$	$A_{\text{(medida)}}$	$A_{\text{(calculada)}}$
0.1	0.56	0.056	0.056
0.2	1.12	0.116	0.116
0.3	1.67	0.170	0.177
0.4	2.23	0.245	0.237
0.5	2.79	0.291	0.298
0.6	3.35	0.351	0.359
0.7	3.91	0.426	0.419
0.8	4.46	0.478	0.480
0.9	5.02	0.537	0.540
1.0	5.58	0.611	0.601
1.1	6.12	0.658	0.662
1.2	6.70	0.717	0.722
1.3	7.25	0.792	0.783
1.4	7.81	0.851	0.843
1.5	8.37	0.901	0.904
1.6	8.93	0.978	0.965
1.7	9.49	1.024	1.025
1.8	10.04	1.074	1.086
1.9	10.60	1.143	1.146

Tabla 40.

Representando los valores de la absorbancia frente a μg de Fe(III)/ml , se obtiene la figura 71, que es la curva de calibrado del método. El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones 0.56 y 10.60 $\mu\text{g/ml}$ de Fe(III) , llegando a partir -

de ese punto a la saturación. La curva de RIGBOM (150) ha mostrado que el intervalo de concentraciones donde se comete un error más pequeño es el comprendido entre 3.79 y 6.70 $\mu\text{g/ml}$ de Fe(III) . Los valores utilizados son los obtenidos por el método de mínimos cuadrados.

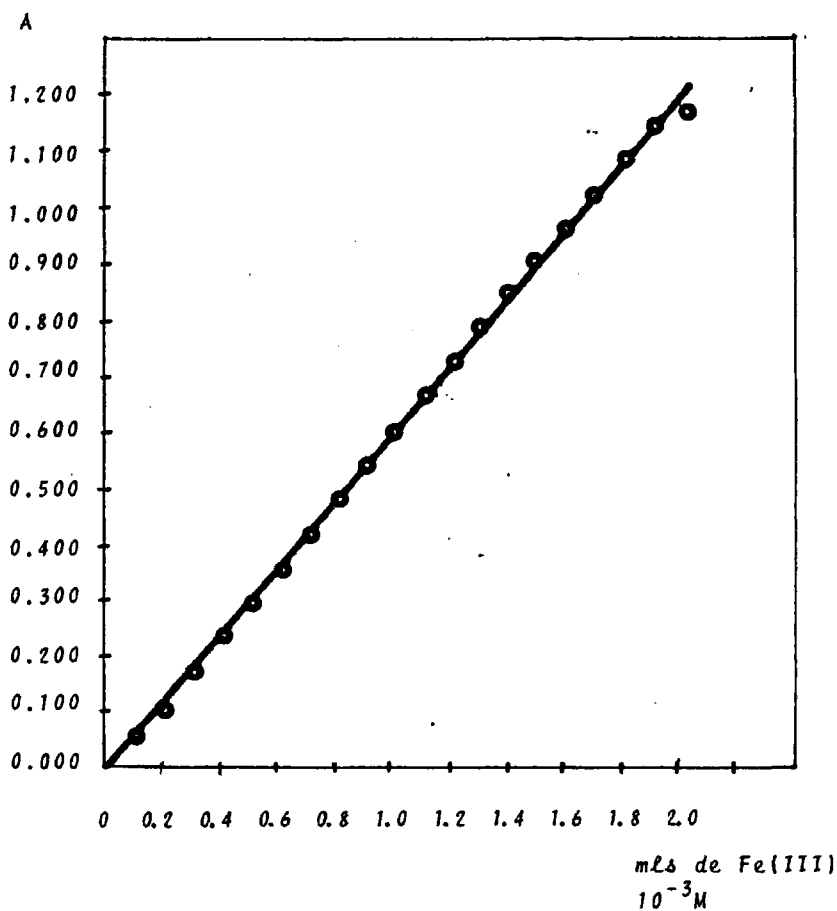


Figura 71. curva de calibrado del complejo Fe(III)/PHF en DMSO .

6.5.4.6.- Cálculo de la precisión del método.

6.5.4.6.1.- Cálculo de la precisión para muestras distintas.

Se ha realizado sobre una serie de muestras por análisis de cinco alícuotas de Fe(III) y comparando a continuación el valor medio de los resultados encontrados sobre la línea de calibrado, con el contenido real en el catión. Los resultados se recogen en la tabla 41.

MUESTRA	$\mu\text{g/ml}$ PUESTOS	V(mls) PUESTOS	$\mu\text{g/ml}$ ENCONTRADOS (valor medio de- 5 medidas)	DES- VIA- CION. $\mu\text{g/ml}$.	% DES- VIA- CION
1	1.67	0.3	1.61	-0.08	-4.7
2	2.79	0.5	2.92	0.13	4.6
3	3.91	0.7	3.82	-0.09	-2.3
4	5.58	1.0	5.38	-0.20	-3.5
5	6.12	1.1	5.96	-0.16	-2.6
6	6.70	1.2	6.59	-0.11	-1.6
7	7.25	1.3	7.04	-0.21	-2.9
8	8.37	1.5	8.71	0.34	4.0
9	9.49	1.7	9.91	0.42	4.4

Tabla 41.

6.5.4.6.2.- Cálculo de la precisión del método para muestras idénticas.

Se ha determinado la precisión mediante análisis de soluciones que contenían todas $4.46 \mu\text{g/ml}$ de Fe(III). Las condiciones de-

medida son las ya descritas. Los resultados se muestran en la tabla 42.

MUESTRA	μg/ml DE Fe(III) ENCONTRADOS.	V(mls) PUESTOS	\bar{X}	X_i	X_i^2
1	4.57	0.8	4.46	0.11	1.21×10^{-2}
2	4.61	"	"	0.15	2.25×10^{-2}
3	4.32	"	"	-0.14	1.96×10^{-2}
4	4.25	"	"	-0.21	4.41×10^{-2}
5	4.71	"	"	0.25	6.25×10^{-2}
6	4.56	"	"	0.10	1.00×10^{-2}
7	4.69	"	"	0.23	5.29×10^{-2}
8	4.35	"	"	-0.11	1.21×10^{-2}
9	4.24	"	"	-0.22	4.84×10^{-2}

Tabla 42.

La desviación standar para los valores expresados es:

$$s = \sqrt{\frac{(X_i)^2}{n}} = \pm 0.19 \mu\text{g/ml de Fe(III)}$$

ninguna de las medidas cumplen la condición de rechazo de $2.5s$ o $4s$ (dependiendo del criterio). Así resulta que el intervalo de confianza (μ) supuesto que la probabilidad de error es del 1% es:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

t es el factor de STUDENT, que en este caso vale 2.90, entonces:

$$\mu = 4.46 \pm \frac{2.90 \times 0.19}{3} = 4.46 \pm 0.18 \mu\text{g/ml de Fe(III)}.$$

6.5.4.7.-Interferencias, _

Se establecen en cuanto que iones ejercen interferencias-- sobre la reacción. El estudio se ha llevado a cabo en soluciones - con 2.79 $\mu\text{g/ml}$ de Fe(III), y las condiciones han sido las establecidas. Los iones extraños se han añadido en un entorno de unas cinco veces la cantidad de Fe(III). Los resultados se presentan en la tabla 43.

ION	A	ION	A
---	0.287	---	0.295
NO_3^-	0.293	K(I)	0.296
Br ⁻	0.348	Na(I)	0.281
Cl^-	0.301	Li(I)	0.288
SO_4^{2-}	0.299	Cu(II)	0.303
IO_3^-	0.283	Mn(II)	0.307
F^-	0.202	Cr(III)	0.487
SCN^-	0.296	Pb(II)	0.310
WO_4^{2-}	0.531	Hg(II)	0.316
CrO_4^{2-}	0.931	Zr(IV)	0.307
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.231	La(III)	0.278
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.296	U(III)	0.261
NO_2^-	0.288	Zn(II)	0.292
S^{2-}	0.303	Ag(I)	0.300
CO_3^{2-}	0.224	Sn(II)	0.373
BrO_3^-	0.292	Mg(II)	0.286
ClO_4^-	0.301	Ca(II)	0.279
		Al(III)	0.403

Tabla 43.

La mayoría de los aniones no interfieren en la reacción, - aunque si lo hacen considerables cationes, si bien menos que en - el caso de la DMF.

6.5.5.- Estudio y aplicaciones analíticas del complejo que forman Co-(II) y PHF en dimetilsulfóxido.

Aquí se da cuenta de la investigación experimental, que por primera vez se ha realizado, de la reacción de formación de complejos entre la 1-hidroxí-3-p-tolil-9-fluorenona y el Co(II) . Dicho estudio se circunscribe a la formación de un complejo binario con el DMSO como disolvente.

Se pretende establecer las condiciones óptimas de trabajo e identificar la naturaleza del complejo, para aplicar dicha información a la valoración cuali y cuantitativa del Co(II) en el citado medio.

6.5.5.1.- Espectro del complejo Co(II)-PHF en DMSO.

Se utilizan soluciones de Co(II) en forma de nitrato 10^{-3} M. y de igual concentración para el reactivo PHF. El espectro se estableció en el intervalo de longitudes de onda 340-700 nm. La solución empleada contiene en un volumen total de 10 mls, 1 de la de PHF, 1 ml de la del catión y el resto DMSO, añadidos en el orden escrito. La solución blanco es en un caso DMSO, y en otro una solución de PHF de la misma concentración que la preparada anteriormente. Las medidas se realizaron de inmediato de preparar las soluciones. Los datos previos hacen suponer una composición posible del complejo ML. Los espectros obtenidos aparecen en la figura 72. De tal figura se consiguen las conclusiones siguientes:

- 1.- Que el espectro de absorción del complejo Co(II)---PHF en DMSO presenta un máximo de absorción a 448 - 452 nm.
- 2.- Que la máxima diferencia entre los valores de las absorbancias reactivo-complejo es a 455 nm.

Como quiera que la diferencia máxima entre las absorbancias del complejo y reactivo se presenta a una longitud de onda de 455 nm., esta será la elegida para todas las experiencias sucesivas. En las condiciones en que se ha preparado el complejo este aparece como rojizo.

Se presentan seguidamente algunos factores que pueden afectar a la estabilidad del complejo, que son: factor tiempo; factor luz; factor temperatura; factor ambiente; factor fuerza iónica y factor orden de adición de reactivos.

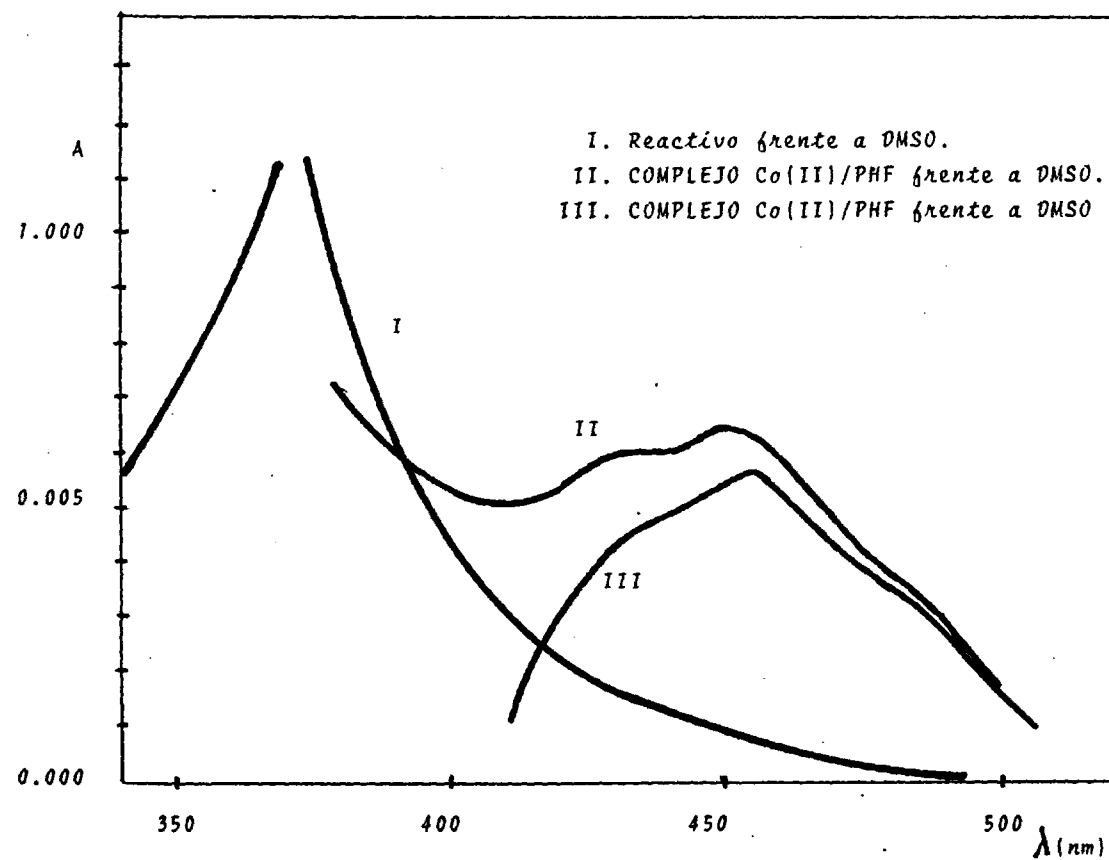


Figura 72. Espectro del complejo
Co(II)/PHF en DMSO.

6.5.5.2.- Factores que pueden influir en la estabilidad del comple-

jo. _

6.5.5.2.1.-Efecto tiempo.

Se ha realizado un estudio de la estabilidad, con respecto al tiempo de soluciones de complejo preparadas con 1 ml de PHF 10^{-3} M y 1 mls de la de Co(II) 10^{-3} M, a las que se añadió DMSO hasta completar un volumen de 10 mls. Una vez preparadas las soluciones se protegieron de la acción de la luz, midiendo a continuación y a distintos intervalos de tiempo la absorción del complejo a 455 nm. Las cubetas utilizadas son de cuarzo de 1 cm de paso óptico y como blanco una solución de PHF de la misma concentración que la que se mide. Se ha comprobado que las soluciones son estables durante 150 minutos, comenzando, a partir de ese punto, un ligero descenso sobre la banda de absorción del complejo. Las soluciones se mantuvieron aisladas del ambiente.

Los datos obtenidos se representan en la figura 73.

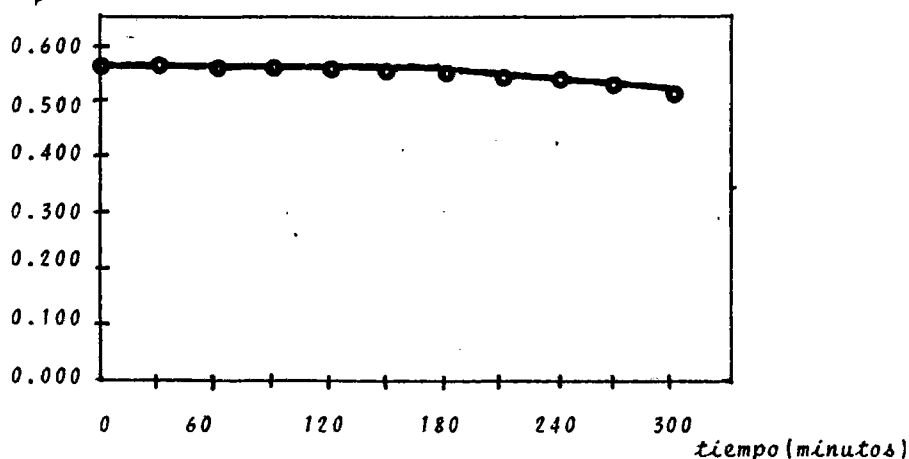


Figura 73. Efecto del tiempo sobre el complejo Co(II)/PHF en DMSO.

6.5.5.2.2.- Efecto de las radiaciones.

Se ha estudiado la estabilidad del complejo bajo la influencia de la luz. Para este propósito se prepararon muestras que contenían 1 ml de PHF $10^{-3}M$ y 1 ml de la de Co(II) $10^{-3}M$, a los que se añadió DMSO hasta completar un volumen de 10 mls.

En primer lugar se midió la absorbancia a una $\lambda = 455 \text{ nm}$. - cuando el complejo se sometió a la luz solar directa, comprobándose que al cabo de 90 minutos la absorbancia no se había modificado. Se sometieron a continuación dos muestras idénticas al caso anterior a la influencia de la luz U.V. de dos longitudes de onda distintas - cuando la radiación fue de unos 320 nm, el valor de la absorbancia no sufrió, prácticamente, modificación alguna, mientras que si la radiación era de unos 252 nm, se produjo un débil efecto hipercrómico, que cesa al cesar las radiaciones.

Todas las medidas han sido realizadas a temperatura ambiente, con cubetas de cuarzo de un 1 cm de paso óptico, herméticamente cerradas y como blanco solución de PHF de la misma concentración - que la que se iba a medir.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 44. y se representan en la figura 74.

Tiempo de exposición							
	t = 0	t = 10	t = 30	t = 45	t = 60	t = 75	t = 90
A ₁	0.568	0.559	0.571	0.575	0.563	0.575	0.559
A ₂	0.570	0.580	0.572	0.583	0.590	0.585	0.579
A ₃	0.577	0.586	0.603	0.610	0.621	0.632	0.643

A₁ complejo sometido a luz visible.

A₂ complejo sometido a la luz U.V. de unos 320 nm.

A₃ complejo sometido a luz U.V. de unos 252 nm.

Tabla 44. Efecto de la luz sobre el complejo Co(II)/PHF en DMSO.

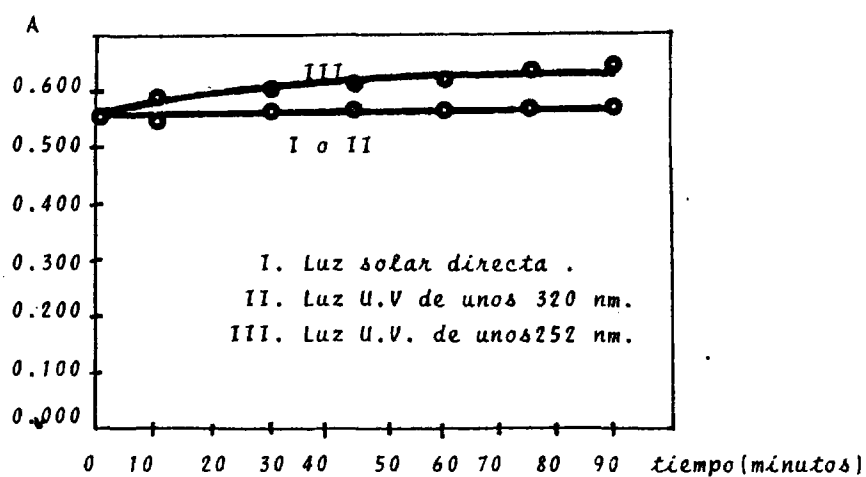


Figura 74.- Efecto de las radiaciones sobre el complejo PHF/Co(II) en DMSO

6.5.5.2.3.- Efecto temperatura. -

Se ha estudiado la estabilidad que presentan las soluciones del complejo PHF/Co(II) en DMSO con las variaciones en la temperatura.

Las soluciones se han preparado añadiendo a 1ml de la solución de PHF $10^{-3}M$, 1 ml de la de Co(II) de la misma concentración y dilutendo a continuación con DMSO hasta completar un volumen de 10-mls.

Las temperaturas a las que se ha sometido el complejo han sido de : 20; 40; 50; 60 y 70 °C, a distintos intervalos de tiempo, dejando que las soluciones se atemperaran antes de realizar las medidas. Si ha sido necesario se ha añadido disolvente para obtener el volumen original.

Las absorbancias se han medido a 455 nm y despues de someter a cada muestra a la temperatura deseada durante el tiempo elegido. Las muestras han estado protegidas de la acción ambiente mediante cierre hermético.

Se ha usado de cubetas de 1 cm de paso óptico, y como blanco una solución de PHF de igual concentración que la de la muestra a ensayar.

Los resultados que se muestran en la tabla 45 y se representan en la figura 75, permiten concluir qu con temperaturas por encima de 40°C se produce un débil efecto hipocrómico,explicable mediante un aumento en la disociación del complejo.

T°C	tiempo de exposición					
	t = 0	t = 10	t = 30	t = 50	t = 70	t = 90
			A			
20	0.573	0.578	0.583	0.566	0.574	0.581
40	0.568	0.563	0.560	0.559	0.556	0.559
50	0.578	0.565	0.555	0.549	0.533	0.529
60	0.580	0.543	0.527	0.518	0.503	0.498
70	0.576	0.504	0.474	0.453	0.447	0.432

Tabla 45. efecto de la temperatura sobre el complejo PHF/Co(II) en DMSO

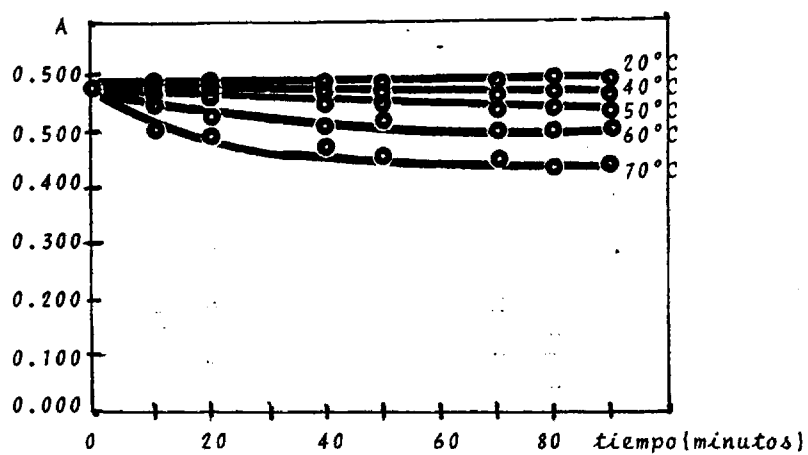


Figura 75. Efecto de la temperatura sobre el complejo PHF/Co(II) en DMSO.

6.5.5.2.4.- Efecto del ambiente.

Se ha procedido a estudiar experimentalmente la influencia que el ambiente ejerce sobre la absorbancia del complejo. Para ello se han preparado soluciones del complejo y se han dejado destapadas para que permanecieran en contacto con la atmósfera del laboratorio, las soluciones no se han protegido, por no ser necesario, de las radiaciones y la temperatura a la que se ha realizado la experiencia ha sido la ambiente. Las soluciones del complejo se prepararon con 1 ml de la solución de PHF 10^{-3} M, 1 ml de la solución de Co(II) 10^{-3} M y enrase, por último, con DMSO hasta 10 mls. Como solución blanco se empleó una solución de PHF de la misma concentración que la muestra a ensayar. Las medidas se realizaron a 455 nm y con cubetas de 1 cm de paso óptico. Las medidas se realizaron a distintos intervalos de tiempo. Se ha comprobado que durante los primeros 160 minutos no se producen alteraciones en el espectro de absorción de complejo, experimentándose a partir de ese momento un efecto hipocrómico más intenso que cuando se han dejado al paso del tiempo, lo que puede ser explicado por un aumento en la disociación del complejo al absorber agua el disolvente. Los resultados se muestran en la figura 76.

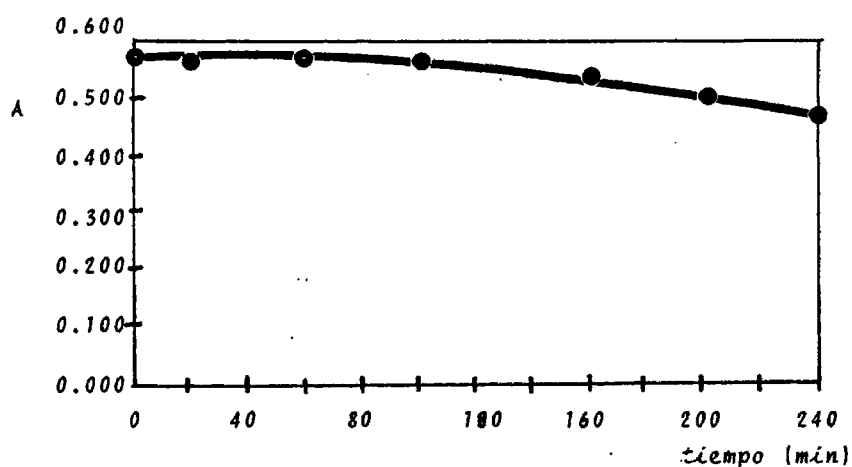


Fig 76. Efecto del ambiente
sobre el complejo -
PHF/Co(II) en DMSO

6.5.3.2.5.- Efecto fuerza iónica.

Se ha observado la influencia que la distinta fuerza iónica del medio ejerce sobre la formación del complejo. Para realizar esta experiencia se ha empleado cantidades variables de: perclorato de litio y perclorato sódico, de forma que la fuerza iónica total fuera de 0.01; 0.02; 0.03; 0.04 y 0.05. Se ha podido observar que en todos los casos se produce un descenso de la absorbancia por parte del complejo, lo que debe ser explicado por un aumento de la disociación del mismo y asociaciones iónica. El hecho está recogido en la figura 77.

Las soluciones del complejo, el blanco y las cubetas han sido idénticas a las experiencias anteriores. Las soluciones se han mantenido fuera del contacto con la atmósfera pero sin protección a las radiaciones. Las medidas se han realizado 15 minutos después de preparar las soluciones y a una longitud de onda de 455 nm..

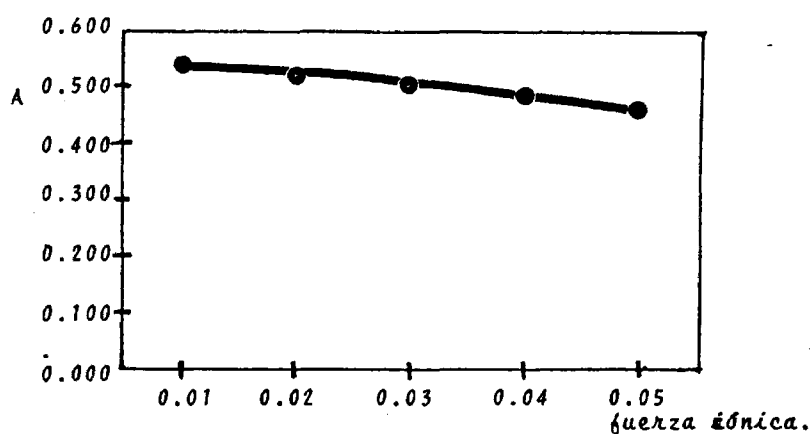


Figura 77 Efecto de la fuerza iónica sobre el complejo PHF/Co(II) en DMSO

6.5.5.2.6. Efecto orden de adición de reactivos.

Se ha establecido la influencia que ejerce el orden de adición de reactivos sobre la absorbancia del complejo. A tal fin se han preparado soluciones que contenían 1 ml de la solución de PHF $10^{-3}M$ y 1 ml de la de Co(II) de la misma concentración y en el mismo disolvente y se han completado con DMSO hasta un volumen de 10 - mls. Como blanco se han empleado soluciones de PHF $10^{-4}M$.

Los resultados obtenidos han demostrado que el orden de adición de los reactivos no tiene ninguna influencia en el espectro de absorción del complejo.

6.5.5.2.7. Conclusiones.

Los datos hasta aquí conseguidos sirven para establecer las condiciones en que será necesario operar. Estas se pueden resumir en las siguientes: las soluciones del complejo se preparan y mantie

nen a la temperatura ambiente, no será necesaria su protección a las radiaciones, pero si será conveniente mantenerlas aisladas del ambiente mediante cierre hermético. Las medidas se realizan 15 minutos despues de prepararlas.

Para evitar asociaciones iónicas el estudio se ha realizado sobre soluciones cuya fuerza iónica era la suministrada por los reactivos. En todos los casos se emplean cubetas de 1 cm de paso óptico provistas de sus correspondientes tapones. Las medidas se realizan siempre a 455 nm.

6.5.5.3.- La composición del complejo Co(II)/PHF en DMSO.

Se ha estudiado la composición del complejo formado entre el ión Co(II) y la PHF en DMSO. Los métodos utilizados son los mencionados en el apartado 6.5.1.3. (pag 206) de esta memoria.

6.5.5.3.1.- Método de la fracción molar.

Se ha preparado una serie de soluciones en las que la cantidad de reactivo se ha mantenido constante, variando la concentración de Co(II). Cada una de ellas contenía 1 ml de la solución $10^{-3}M$ de la PHF, mientras que de la solución de Co(II) se añadieron cantidades desde 0.1 a 1.5 mls. Cada solución así preparada se diluía luego a 10 mls con DMSO. Se midieron sus absorbancias frente a un blanco que contenía 1 ml de la solución de PHF $10^{-3}M$ en 10 mls de volumen total. Las soluciones se prepararon y midieron como precedentemente se ha descrito.

Los resultados obtenidos de aplicar este método se muestra en la figura 78. Se puede observar en ella que existe un único punto de corte que equivale a una relación 1:1 de Co(II)/PHF.

6.5.5.3.2.- Método de las variaciones continuas.

Se han preparado una serie de soluciones en las que la suma de concentraciones de Co(II) y de PHF se ha mantenido constante e igual a $10^{-4}M$. Dichas soluciones contenían desde 0 a 1 ml de la de Co(II) y de 1 a 0 mls de la de PHF en un volumen total de 10 mls conseguidos con DMSO. El método operatorio ha si-

do el precedentemente descrito. Como blanco espectrofotométrico se ha usado de DMSO.

En la Figura 79 están representados los datos obtenidos, pudiendose establecer a partir de ella que las dos rectas que determinan el método se cortan en un punto que implica una estequiometria 1:1 Co(II)/PHF, resultando que coincide con el método precedentemente realizado.

6.5.5.3.3.- Método de la línea recta.

En la figura 80 se muestran las representaciones obtenidas para la ecuación $1/A = f(1/V^n)$ y para los valores de $n = 0.5$; 1; 2 y 3. V es el volumen de la solución de Co(II) $10^{-3}M$ añadidos frente a 0.5 mls de la de PHF $10^{-3}M$. Se observa que la ecuación toma la forma de una recta cuando $n = 1$, hecho que confirma la composición encontrada para el complejo por los métodos anteriormente descritos. Los valores se presentan en la tabla - 46.

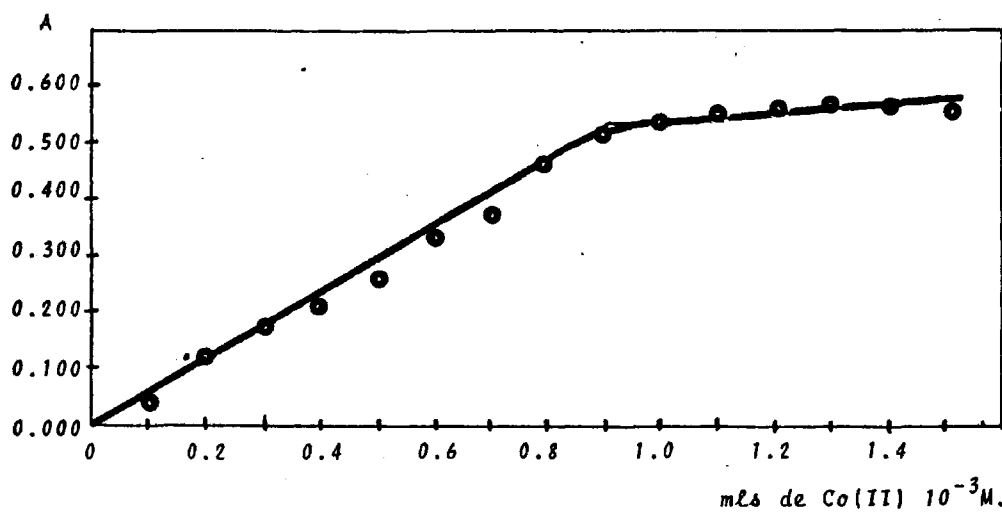


Figura 78.

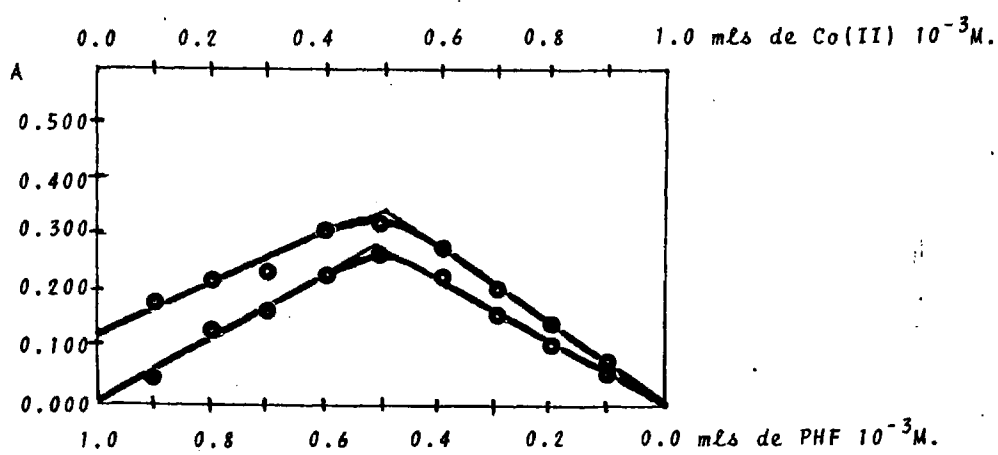


Figura 79.

A	1/A	v en 0.1 mls	1/v ⁿ			
			n = 0.5	n = 1	n = 2	n = 3
0.041	24.39	0.5	1.42	2	4	8
0.053	18.87	1	1	1	1	1
0.087	11.49	1.5	0.82	0.67	0.44	0.30
0.125	8	2	0.71	0.50	0.25	0.13
0.156	6.41	2.5	0.63	0.40	0.16	0.06
0.183	5.46	3	0.58	0.33	0.11	0.04
0.196	5.10	3.5	0.53	0.28	0.08	-
0.211	4.74	4	0.50	0.25	0.06	-
0.231	4.33	4.5	0.47	0.22	0.05	-
0.249	4.02	5	0.45	0.20	0.04	-

Tabla 46.

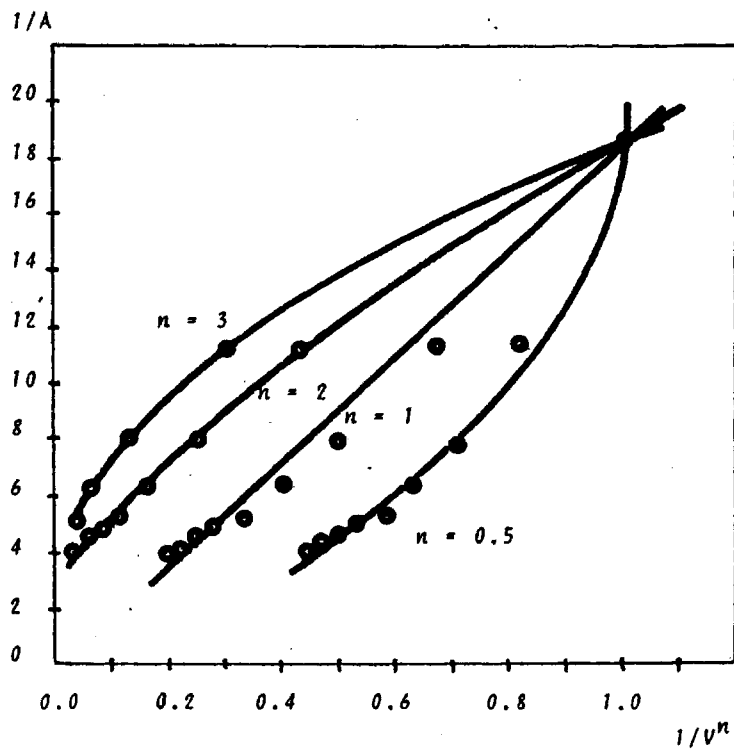
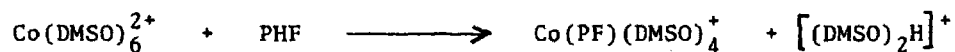


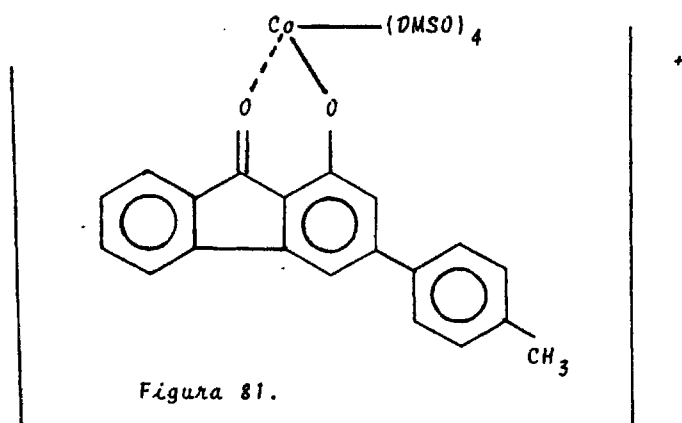
Figura 80.

6.5.5.4.- Características y posible estructura del complejo.

Los resultados obtenidos por los tre métodos indican que la estequiometria del complejo Co(II)/PHF es 1:1 (1 de reactivo- por 1 de Co(II)). Teniendo en cuenta el estado del catión y del- reactivo previa a la reacción, esta se puede escribir:



y la estructura del complejo, de naturaleza catiónica, se repre- senta en la figura 81.



La sensibilidad dada por la absorptividad molar vale:

$$\epsilon = 5.22 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l.}$$

mientras que la sensibilidad a 455 nm. definida por SANDELL vale:

$$s = 1.13 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

es decir, que se podría determinar por la formación de este complejo 0.013 μg de Co(II) utilizando cubetas cuya sección fuera de 1 cm^2 , si la lectura de la absorbancia fuera de 0.001 en el espectrofotómetro.

Aunque los métodos fracción molar y variaciones continuas permiten el cálculo de la constante de disociación de complejo - en este caso la escasa curvatura, motivada por la pequeña disociación del mismo, hace este cálculo imposible.

6.5.5.5.- Curva de calibrado para el complejo Co(II)/PHF en DMSO.

Se ha realizado la curva de calibrado del método para el complejo formado entre la PHF y el catión Co(II) en DMSO. Las condiciones de trabajo han sido las establecidas. En la obtención de la curva patrón se ha mantenido constante la concentración de la PHF e igual a $2.5 \times 10^{-4}\text{M}$, mientras que se variaba la concentración del catión desde 0.1 a 2.5 mls de la solución 10^{-3}M . El conjunto de soluciones se diluían hasta 10 mls con DMSO puro. Como solución blanco se ha empleado una que contenía 2.5 mls de la PHF 10^{-3}M en 10 mls de solución.

Dados la dispersión de resultados obtenidos hemos considerado oportuno obtener la curva de calibrado mediante el método de ajuste por mínimos cuadrados, según la siguiente ecuación:

$$x = my + b$$

la significación de cada término de la ecuación y el cálculo de m y b han sido precedentemente descritos en esta memoria (pag - 287).

Los valores obtenidos para las variables que intervienen en el método son:

$$n = 23$$

$$\sum x = 15.321$$

$$\sum y = 27.6$$

$$\sum xy = 23.963$$

$$\sum y^2 = 43.24$$

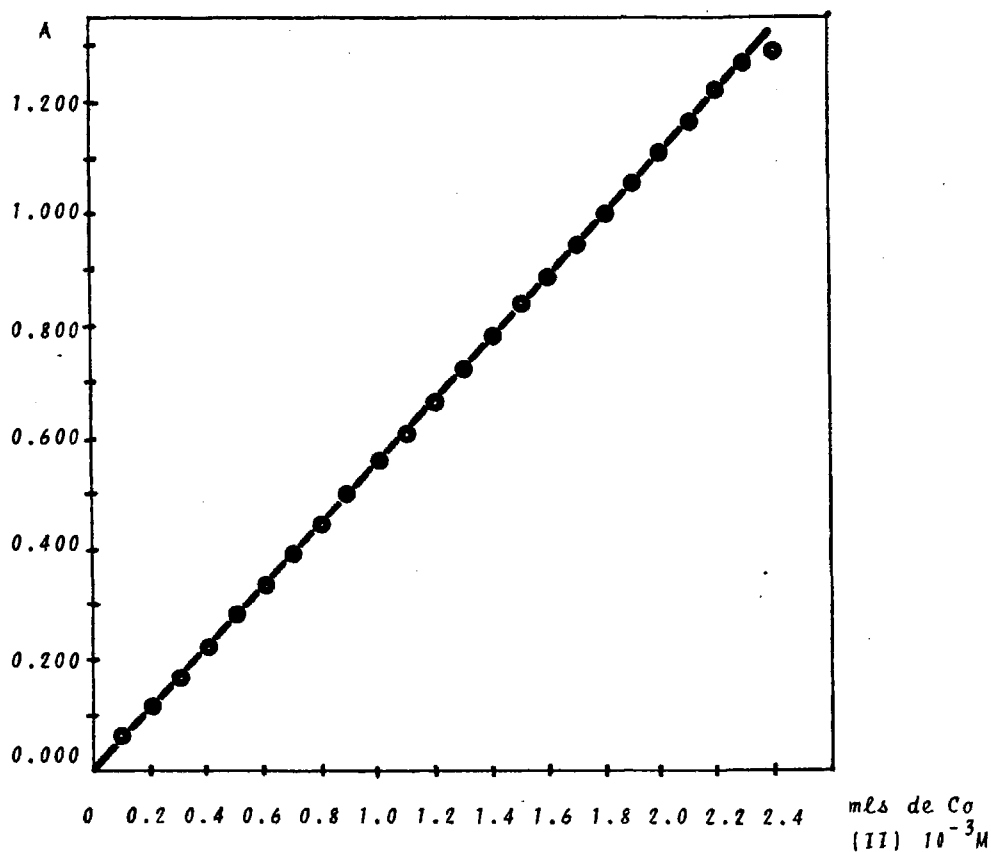
y por consiguiente el valor de $m = 0.551$ y de $b = 0.005$.

En la tabla 47 se presentan los valores obtenidos para la absorbancia y el corregido por el método anterior.

V(mls)	$\mu\text{g/ml}$	A (medida)	A (calculada)
0.1	0.59	0.049	0.060
0.2	1.18	0.128	0.115
0.3	1.77	0.182	0.170
0.4	2.36	0.209	0.225
0.5	2.95	0.261	0.281
0.6	3.53	0.339	0.336
0.7	4.12	0.369	0.391
0.8	4.71	0.459	0.446
0.9	5.30	0.503	0.501
1.0	5.89	0.573	0.556
1.1	6.48	0.600	0.611
1.2	7.07	0.659	0.666
1.3	7.66	0.735	0.721
1.4	8.25	0.763	0.776
1.5	8.84	0.834	0.832
1.6	9.42	0.899	0.887
1.7	10.01	0.971	0.942
1.8	10.60	1.031	0.997
1.9	11.19	1.062	1.052
2.0	11.78	1.085	1.107
2.1	12.37	1.154	1.162
2.2	12.96	1.215	1.217
2.3	13.55	1.241	1.272

Tabla 47

Representando los valores de la absorbancia frente a μg de $\text{Co(II)}/\text{ml}$, se obtiene la figura 82, que es la curva de calibrado del método. El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones 0.59 y 13.55 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Co(II) , llegando a partir de ese punto a la saturación. La curva de RIGBOM (150) ha mostrado que el intervalo de concentraciones donde se comete un error más pequeño es el comprendido entre 2.95 y 7.66 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Co(II) . Los valores utilizados en la construcción de la curva de calibrado son los obtenidos por el método de mínimos cuadrados.



6.5.5.6.- Cálculo de la precisión del método.

6.5.5.6.1.- Cálculo de la precisión para muestras distintas.

Se ha realizado sobre una serie de muestras por análisis de cinco alícuotas de Co(II) y comparando a continuación el valor medio de los resultados encontrados sobre la línea de calibrado, con el contenido real en el catión. Los resultados se recogen en la tabla 48.

MUESTRA	$\mu\text{g/ml}$ = PUESTOS	V(mls) PUESTOS	$\mu\text{g/ml}$ ENCONTRADOS (valor medio de 5 medidas)	DESVIA- CION $\mu\text{g/ml}$.	% DESVIACION.
1	1.77	0.3	1.86	0.09	5.0
2	2.95	0.5	2.79	-0.16	-5.4
3	4.71	0.8	4.49	-0.22	-4.6
4	5.89	1.0	6.07	0.18	3.0
5	6.48	1.1	6.83	0.35	5.4
6	7.07	1.2	6.61	-0.46	-6.5
7	8.25	1.4	8.02	-0.23	-2.7
8	9.42	1.6	9.79	0.37	3.9
9	11.78	2.0	12.13	0.35	2.9

Tabla 48.

6.5.5.6.2.- Cálculo de la precisión del método para muestras idénticas.

Se ha determinado la precisión mediante análisis de soluciones que contenían todas 6.48 $\mu\text{g/ml}$ de Co(II). Las condiciones de medida son las ya descritas. Los resultados se muestran en la tabla 49

MUESTRA	$\mu\text{g/ml}$ DE Co(II) ENCONTRADOS	V(mls) PUESTOS	\bar{X}	X_i	X_i^2
1	6.97	1.1	6.48	0.49	24.01×10^{-2}
2	6.03	"	"	-0.45	20.25×10^{-2}
3	6.69	"	"	0.21	4.41×10^{-2}
4	7.03	"	"	0.55	30.25×10^{-2}
5	6.91	"	"	0.43	18.49×10^{-2}
6	6.52	"	"	0.04	0.16×10^{-2}
7	6.31	"	"	-0.17	2.89×10^{-2}
8	6.12	"	"	-0.36	12.96×10^{-2}
9	5.90	"	"	-0.58	33.64×10^{-2}

tabla 49.

La desviación standar para los valores expresados es:

$$s = \sqrt{\frac{(X_i)^2}{n - 1}} = \pm 0.43 \mu\text{g/ml de Co(II)}$$

ninguna de las medidas cumplen la condición de rechazo de 2.5 s- o 4s (dependiendo del criterio). Así resulta que el intervalo de confianza (μ) supuesto que la probabilidad de error es del 1% es:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

t es el factor de STUDENT, que en este caso vale 2.90, entonces:

$$\mu = 6.48 \pm \frac{2.90 \times 0.43}{3} = 6.48 \pm 0.42$$

6.5.5.7.- Interferencias.

Se establecen en cuanto que iones ejercen interferencias sobre la reacción. El estudio se ha llevado a cabo en soluciones con 5.30 $\mu\text{g/ml}$ de Co(II), y las condiciones han sido las establecidas. Los iones extraños se han añadido en un entorno de unas cinco veces la cantidad de Co(II). La tabla 50 recoge los resultados.

ION	A	ION	A
---	0.512	---	0.498
NO_3^-	0.501	K(I)	0.506
Br^-	0.487	Na(I)	0.491
Cl^-	0.489	Li(I)	0.503
SO_4^{2-}	0.511	Cu(II)	0.516
IO_3^-	0.482	Mn(II)	0.503
F^-	0.455	Cr(III)	0.626
SCN^-	0.510	Pb(II)	0.487
WO_4^{2-}	0.710	Hg(II)	0.500
CrO_4^{2-}	0.840	Zr(IV)	0.518
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0.418	La(III)	0.509
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.502	U(III)	0.451
NO_2^-	0.487	Zn(II)	0.515
S^{2-}	0.538	Ag(I)	0.486
CO_3^{2-}	0.445	Sn(II)	0.554
BrO_3^-	0.504	Mg(II)	0.497
ClO_4^-	0.502	Ca(II)	0.488
I^-	0.578	Al(III)	0.660

Tabla 50.

La mayoría de los aniones no interfieren en la reacción, aunque si lo hacen considerables cationes, si bien menos que en el caso de la DMF.

317

6.5.6.- Estudio y aplicaciones analíticas del complejo que forman Ni(II) y PHF en Dimetilsulfóxido.

Aquí se da cuenta de la investigación experimental, que por primera vez se ha realizado, de la reacción de formación de complejos entre la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona y el Ni(II). Dicho estudio se circunscribe a la formación de un complejo binario con el DMSO como disolvente.

Se pretende establecer las condiciones óptimas de trabajo e identificar la naturaleza del complejo, para aplicar dicha información a la valoración cuali y cuantitativa del Ni(II) en el citado medio.

6.5.6.1.- Espectro del complejo Ni(II)-PHF en DMSO.

Se utilizan soluciones de Ni(II) en forma de nitrato 10^{-3} M. y de igual concentración para el reactivo PHF. El espectro se estableció en el intervalo de longitudes de onda 340-700 nm. La solución empleada contiene en un volumen total de 10 mls, 1 de la de PHF, 1 ml de la del catión y el resto DMSO, añadidos en el orden escrito. La solución blanco es en un caso DMSO, y en otro una solución de PHF de la misma concentración que la preparada anteriormente. Las medidas se realizaron 30 minutos después de preparar las soluciones. Los datos previos hacen suponer una composición posible del complejo ML. Los espectros obtenidos aparecen en la figura 83, de donde se extraen las siguientes conclusiones:

- 1.- Que el espectro de absorción del complejo Ni(II)-PHF en DMSO presenta un máximo de absorción entre 466-470 nm.
- 2.- Que la máxima diferencia entre los valores de las absorbancias reactivo-complejo es a 470 nm.

Como quiera que la diferencia máxima entre las absorbancias del complejo y reactivo se presenta a 470 nm., esta será la elegida para todas las experiencias sucesivas. En las condiciones en que se ha preparado el complejo este aparece como rojizo.

Se presentan seguidamente algunos factores que pueden afectar a la estabilidad del complejo, que son: factor tiempo; factor luz; factor temperatura; factor ambiente; factor fuerza iónica y factor orden de adición de los reactivos.

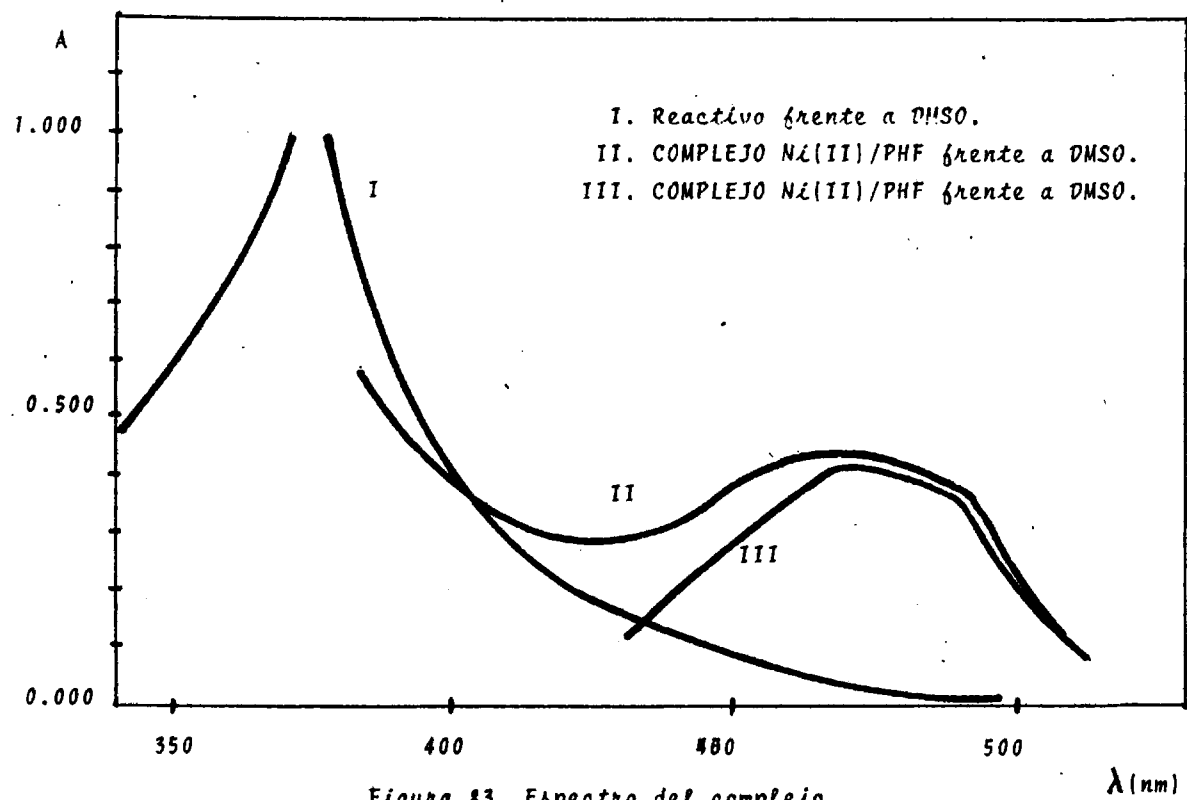


Figura 83. Espectro del complejo
Ni(II)/PHF en DMSO.

6.5.6.2.- Factores que pueden influir en la estabilidad del complejo. _

6.5.6.2.1.- Efecto tiempo. _

Se ha realizado un estudio de la estabilidad, con relación al tiempo, de soluciones de complejo preparadas con 1 ml de PHF $10^{-3}M$ y 1 ml de Ni(II) $10^{-3}M$, a las que se añadió DMSO para completar un volumen de 10 ml. Una vez preparadas las soluciones se protegieron de la acción de la luz y del medio ambiente, midiendo a continuación y a distintos intervalos de tiempo la absorción del complejo a 470 nm. Las cubetas usadas eran de cuarzo y de 1 cm de espesor óptico y como solución blanco una de PHF de la misma concentración que la del ensayo. Se ha observado que durante los primeros minutos se produjo un efecto hipercrómico que cesa sobre la primera hora, siendo a partir de ese punto el complejo estable durante todo el tiempo que ha durado la experiencia (2 horas).

Los valores obtenidos se representan en la figura 84.

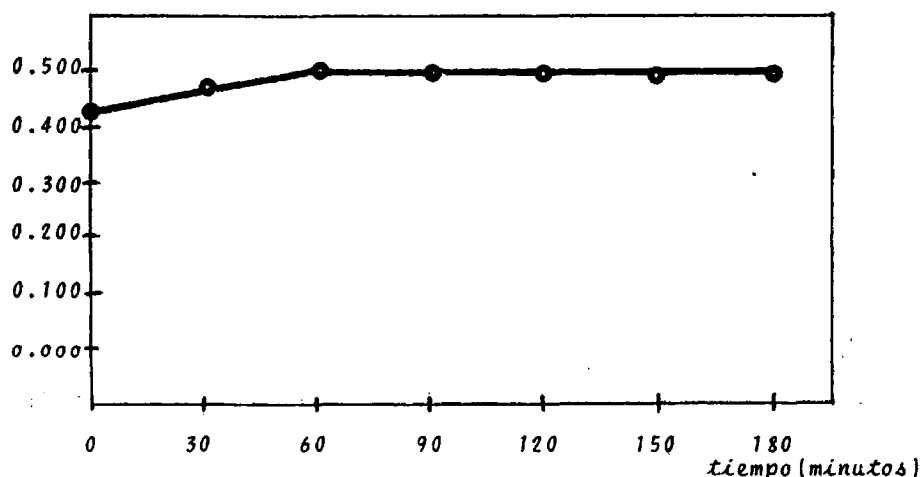


Figura 84. Efecto del tiempo sobre el complejo Ni(II)/PHF en DMSO.

6.5.6.2.2.- Efecto de las radiaciones.

Se ha estudiado la estabilidad del complejo bajo la influencia de las radiaciones. Para este proposito se prepararon muestras que contenian 1 mls de PHF $10^{-3}M$ y 1 ml de la de Ni(II) 10^{-3} , a las que se añadió DMSO hasta completar un volumen de 10 mls.

En primer lugar se midió la absorbancia a una $\lambda = 470$ nm. - cuando el complejo se sometió a la luz solar directa, comprobándose que se alcanzaba el mismo valor de la absorbancia que cuando el complejo se dejó al paso del tiempo, pero ahora este valor de la absorbancia se alcanzaba 10 minutos antes. Se sometieron a continuación muestras idénticas al caso anterior a la influencia de la luz - U.V. de dos longitudes de onda distintas, cuando la radiación fue - de unos 320 nm. ocurría lo mismo que con la solar, pero ahora el - tiempo en alcanzar el máximo de absorbancia era 5 minutos menor, - mientras que si la radiación era de 252 nm, se incrementaba la absorción. Todas las medidas han sido realizadas a temperatura ambiente, con cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, herméticamente - cerradas y como blanco solución de PHF de la misma concentración -- que la que se iba a medir.

Los resultados se muestran en la tabla 51 y se representan en la figura 85.

	tiempo de exposición.					
	t = 0	t = 20	t = 40	t = 60	t = 90	t = 120
A ₁	0.425	0.458	0.484	0.494	0.491	0.500
A ₂	0.431	0.476	0.483	0.493	0.499	0.501
A ₃	0.434	0.494	0.523	0.531	0.520	0.522

A₁ complejo sometido a luz visible.

A₂ complejo sometido a luz U.V. de unos 320 nm.

A₃ complejo sometido a luz U.V. de unos 252 nm.

Tabla 51. Efecto de la luz sobre el complejo Ni(II)/PHF en DMSO.

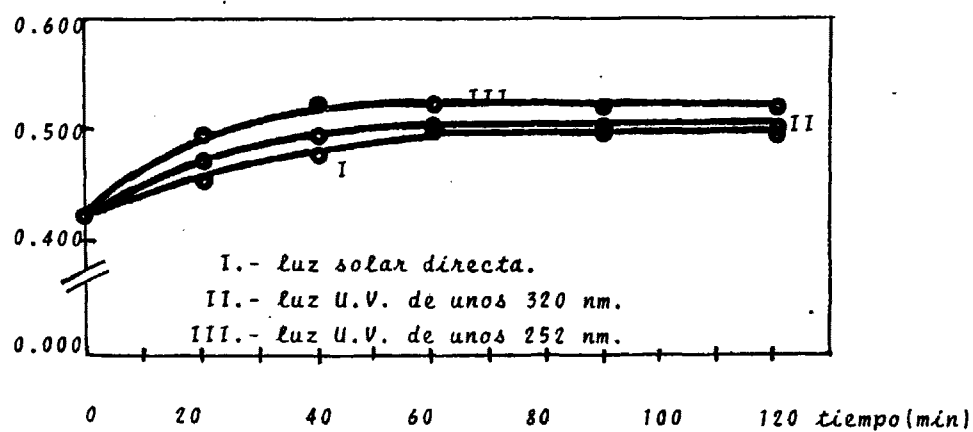


Figura 85. Efecto de las radiaciones sobre el complejo PHF(Ni(II)) en DMSO.

6.5.6.2.3.- Efecto temperatura.

Se ha estudiado la estabilidad que presentan las soluciones del complejo PHF/Ni(II) en DMSO con las variaciones en la temperatura.

Las soluciones se han preparado añadiendo 1 ml de la solución de PHF 10^{-3} M a 1 ml de la de Ni(II) de la misma concentración y diluyendo a continuación con DMSO hasta completar un volumen de 10 mls.

Las temperaturas a las que se ha sometido el complejo han sido de: 20; 40; 50 y 70°C, a distintos intervalos de tiempo, dejando que las soluciones se atemperaran antes de medir. Si ha sido necesario se ha añadido disolvente para obtener el volumen original.

Las absorbancias se han medido a 470 nm y después de someter a cada muestra a la temperatura deseada durante el tiempo programado. Las muestras han estado protegidas de la acción ambiente mediante cierre hermético.

Se han empleado cubetas de 1 cm de paso óptico, y como blanco una solución de PHF de igual concentración que la de la muestra a medir.

Los resultados que se recogen en la tabla 52 y se representan en la figura 86, permiten concluir que con temperaturas por encima de 20°C se produce una disminución en el tiempo que el complejo tarda en alcanzar una absorbancia constante.

T °C	tiempo de exposición						
	t = 0	t = 15	t = 30	t = 45	t = 60	t = 90	t = 120
	A						
70	0.421	0.492	0.495	0.502	0.507	0.518	0.521
50	0.418	0.466	0.479	0.489	0.492	0.488	0.485
40	0.426	0.458	0.470	0.485	0.482	0.490	0.496
20	0.436	0.453	0.469	0.477	0.487	0.483	0.493

Tabla 52. Efecto de la temperatura sobre el complejo PHF/Ni(II) en DMSO.

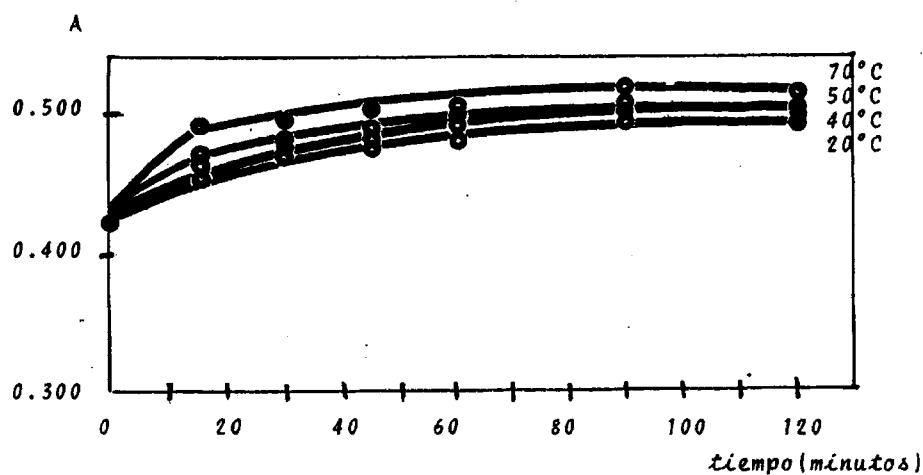


Figura 86. Efecto de la temperatura sobre el complejo PHF/Ni(II) en DMSO.

6.5.6.2.4. - Efecto del ambiente. -

Se ha procedido a estudiar experimentalmente la influencia que el ambiente ejerce sobre la absorbancia del complejo. Para ello se han preparado soluciones del complejo, se han dejado destapadas para que permanecieran en contacto con la atmósfera del laboratorio y sin proteger de la acción de la luz. La temperatura a la que se han preparado las soluciones ha sido la ambiente (25°C). Las soluciones, cubetas y blanco han sido idénticos a los casos anteriores. Las medidas se han realizado a distintos intervalos de tiempo después de calentar la solución a 70°C durante 20 minutos y una vez -- que la misma se ha atemperado. Se toma como tiempo cero el momento en que se hacia la primera medida.

Se ha comprobado que durante los 90 primeros minutos no se producen alteraciones en la absorbancia del complejo, pero a partir de ese momento se produce un efecto hipocrómico sobre la banda de absorción del complejo, efecto que se acentua con el paso del tiempo y que se puede explicar por el aumento en la disociación del complejo en virtud de la absorción de agua por el disolvente. Los resultados se presentan en la figura 87.

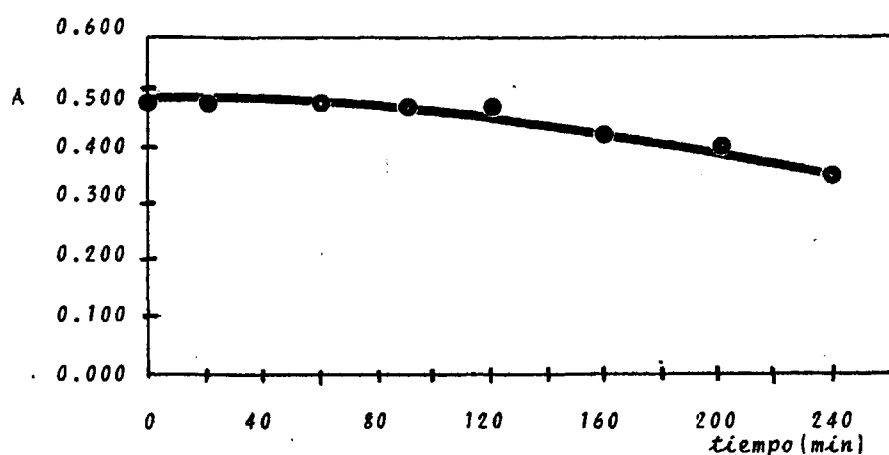


Figura 87. Efecto del ambiente sobre el complejo Ni(II)/PHF en DMSO

6.5.6.2.5.- Efecto fuerza iónica.

Se ha estudiado la influencia que la distinta fuerza iónica del medio ejerce sobre la formación del complejo. Para realizar esta experiencia se han empleado cantidades variables de; perclorato de litio y perclorato sódico, de forma que la fuerza iónica total fuera de 0.01; 0.02; 0.03; 0.04 y 0.05. Se ha podido observar que en todos los casos se produce un efecto hipocrómico sobre la banda de absorción del complejo, lo que puede ser explicado por un aumento de la disociación del mismo y por asociaciones iónicas. Los datos se presentan en la figura 88.

Las soluciones del complejo, el blanco y las cubetas han sido idénticas a las experiencias anteriores. Las soluciones se prepararon a temperatura ambiente y a continuación y una vez añadida la sal se calentó a 70°C durante 20 minutos, pasado este tiempo las soluciones se atemperaron y se realizaron las medidas a 470 nm.

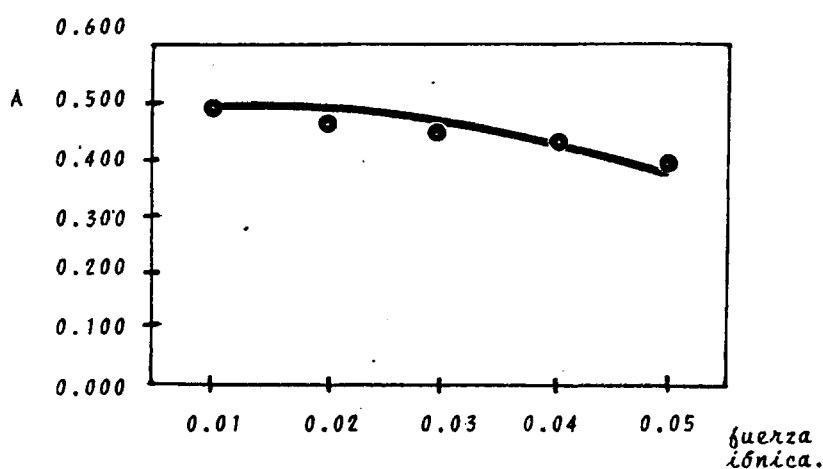


Figura 88. Efecto de la fuerza iónica sobre el complejo Ni(II)/PHF en DMSO.

6.5.6.2.6.- Efecto del orden de adición de reactivos.

Se ha establecido la influencia que ejerce el orden de adición de reactivos sobre la absorbancia del complejo. Para ello se han preparado soluciones que contenían 1 ml de la solución de PHF $10^{-3}M$ en DMSO y 1 ml de la de Ni(II) de la misma concentración y en el mismo disolvente y se han completado con DMSO hasta un volumen de 10 mls. Como blanco y cubetas se han empleado las mismas que en las experiencias anteriores. Las soluciones se prepararon a temperatura ambiente y se calientan a continuación a $70^{\circ}C$ durante 20 min, se atemperaron y se procedió a realizar las medidas.

Los resultados obtenidos han demostrado que el orden de adición de los reactivos no modifica el espectro de absorción del complejo.

6.5.6.2.7. Conclusiones.

Los datos hasta aquí obtenidos sirven para establecer las -

condiciones en que será necesario operar. Estas se pueden resumir en las siguientes: las soluciones del complejo se preparan a temperatura ambiente y sin proteger de la luz, se calientan, a continuación, en un termostato a 70°C y se mantienen durante 20 min, pasado éste tiempo se dejan atemperar, se añade disolvente si es necesario, para completar el volumen original y se aíslan del ambiente mediante tapones herméticos.

Para evitar asociaciones iónicas el estudio se ha realizado sobre soluciones cuya fuerza iónica era la suministrada por los reactivos. En todos los casos se emplean cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico, provistas de sus correspondientes tapones, las medidas se realizan siempre a 470 nm.

6.5.6.3.- La composición del complejo Ni(II)/PHF en DMSO.

Se ha estudiado la composición del complejo formado entre el ión Ni(II) y la PHF en DMSO. Los métodos utilizados son los mencionados en el apartado 6.5.1.3. (pag 206) de esta memoria.

6.5.6.3.1.- Método de la fracción molar.

Se ha preparado una serie de soluciones en las que la cantidad de reactivo se ha mantenido constante, variando la concentración de Ni(II). Cada una de ellas contenía 1 ml de la solución 10^{-3} M de la PHF, mientras que de la solución de Ni(II) se añadieron cantidades desde 0.1 a 1.5 mls de la misma concentración. Cada solución preparada de esta manera se diluía luego con DMSO hasta completar un volumen de 10 mls. Se midieron las absorbancias frente a una solución de PHF 10^{-4} M. Las soluciones se prepararon y manipularon según el método operatorio precedentemente descrito.

Los resultados obtenidos de aplicar este método se muestran en la figura 89. Se puede deducir de ella que existe un único punto de corte que equivale a una relación 1:1 de Ni(II)/PHF.

6.5.6.3.2.- Método de las variaciones continuas.

Se han preparado una serie de soluciones en las que la suma de concentraciones de Ni(II) y de PHF se ha mantenido constante e igual a 1.5×10^{-4} M. Dichas soluciones contenían desde 0 a 1.5 mls de la de Ni(II) y de 1.5 a 0 mls de la de PHF, en -

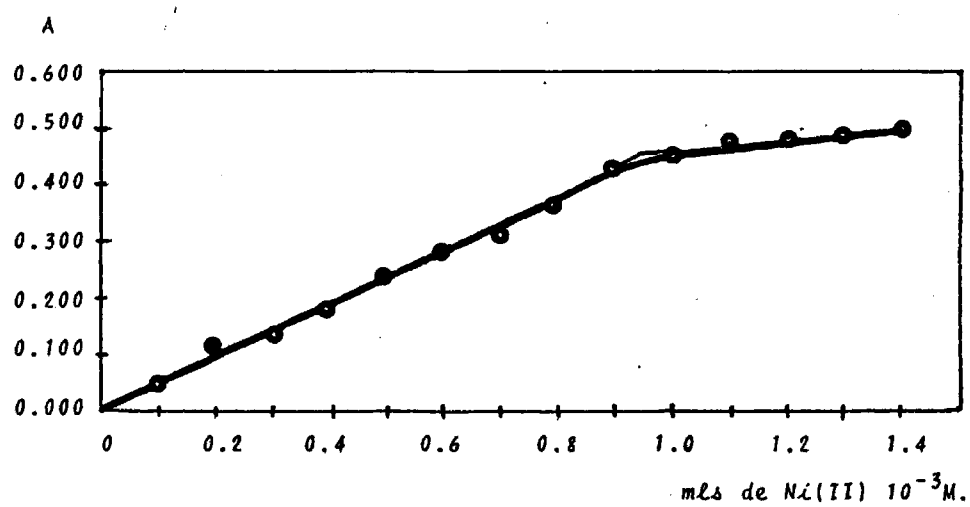


Figura 89.

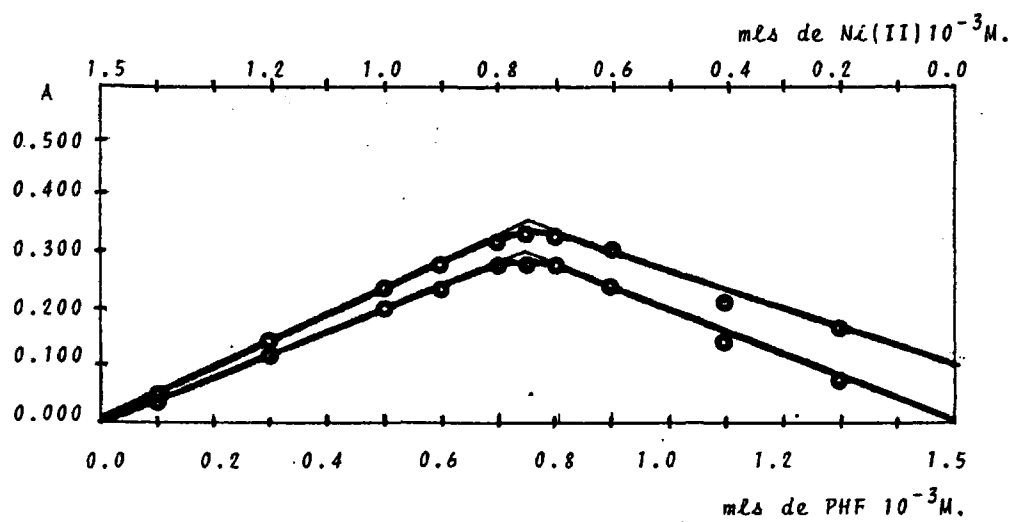


Figura 90.

un volumen total de 10 mls conseguidos con DMSO. El método operativo ha sido el precedentemente descrito.

En la figura 90 están representados los datos obtenidos, pudiendose establecer a partir de esta representación que las dos rectas que determina el método se cortan en un punto que implica una estequiometria 1:1 Ni(II)/PHF, resultando que coincide con el precedentemente descrito.

6.5.6.3.3.- Métodod de la línea recta.-

En la figura 91 se muestran las representaciones obtenidas para la ecuación $1/A = f(1/V^n)$ y para los valores de $n = 0.5$; 1; 2 y 3. V es el volumen de la solución de Ni(II) $10^{-3}M$ añadidos frente a 0.5 mls de la de PHF $10^{-3}M$. Se observa que la ecuación toma la forma de una recta cuando $n = 1$, hecho que confirma la composición encontrada para el complejo por los métodos anteriormente descritos. Los valores se presentan en la tabla 53.

A	1/A	V. en 0.1 mls.	1/V ⁿ			
			n = 0.5	n = 1	n = 2	n = 3
0.028	35.71	0.5	1.42	2	4	8
0.056	17.86	1	1	1	1	1
0.081	12.35	1.5	0.82	0.67	0.44	0.30
0.108	9.26	2	0.71	0.50	0.25	0.13
0.119	8.40	2.5	0.63	0.40	0.16	0.06
0.129	7.75	3	0.58	0.33	0.11	0.04
0.168	5.95	3.5	0.53	0.28	0.08	-
0.202	4.95	4	0.50	0.25	0.06	-
0.226	4.42	4.5	0.47	0.22	0.05	-
0.239	4.20	5	0.45	0.20	0.04	-

Tabla 53.

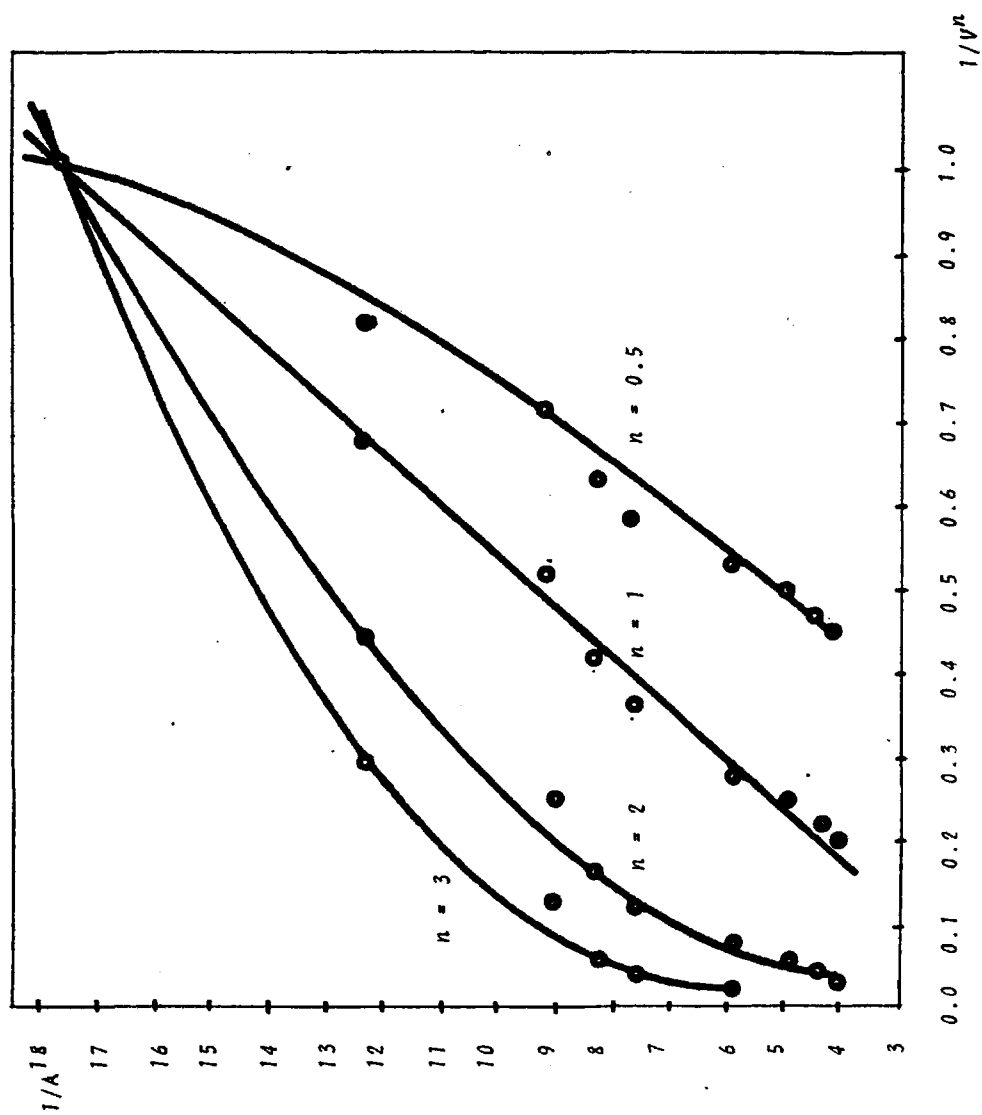
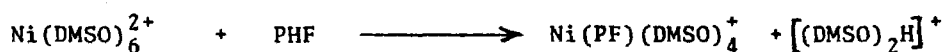


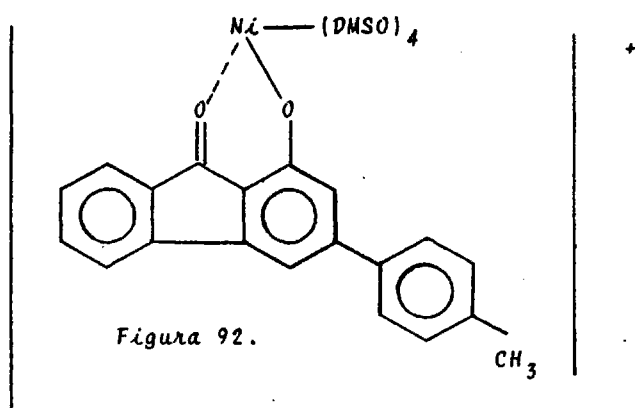
Figura 91.

6.5.6.4.- Características y posible estructura del complejo.

Los resultados obtenidos por los tres métodos indican que la estequiometría del complejo Ni(II)/PHF es 1:1 (1 de reactivo - por 1 de Ni(II)). Teniendo en cuenta el estado del catión y del reactivo previa a la reacción, esta se puede escribir:



y la estructura del complejo, de naturaleza catiónica, se representa en la figura 92.



La sensibilidad dada por la absorptividad molar vale:

$$\epsilon = 4.90 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$$

mientras que la sensibilidad a 470 nm. definida por SANDELL vale:

$$s = 1.2 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{cm}^2$$

es decir, que se podría determinar por la formación de este complejo 0.012 μg de Ni(II) utilizando cubetas cuya sección fuera de 1 cm^2 , si la lectura de la absorbancia fuera de 0.001 en el espectrofotómetro.

Aunque los métodos fracción molar y variaciones continuas permiten el cálculo de la constante de disociación del complejo en este caso la escasa curvatura, motivada por la pequeña disociación del mismo, hace este cálculo imposible.

6.5.6.5.- Curva de calibrado para el complejo Ni(II)/PHF en DMSO

Se ha realizado la curva de calibrado del método para el complejo formado entre la PHF y el catión Ni(II) en DMSO. Las condiciones de trabajo han sido las establecidas. En la obtención de la curva patrón se ha mantenido constante la concentración de la PHF e igual a $2.5 \times 10^{-4}\text{M}$, mientras que se variaba la concentración del catión desde 0.1 a 2.5 mls de la solución 10^{-3}M . El conjunto de soluciones se diluían hasta 10 mls con DMSO puro. Como solución blanco se ha empleado una que contenía 2.5 mls de la PHF 10^{-3}M en 10 mls de solución.

Dada la dispersión de resultados obtenidos hemos considerado oportuno obtener la curva de calibrado mediante el método de ajuste por mínimos cuadrados, según la siguiente ecuación:

$$x = my + b$$

la significación de cada término de la ecuación y el cálculo de m y b han sido precedentemente descritos en esta memoria (pag 287).

Los valores obtenidos para las variables que intervienen en el método son:

$$n = 24$$

$$\sum x = 14.107$$

$$\sum y = 30.000$$

$$\sum xy = 23.010$$

$$\sum y^2 = 49$$

y por consiguiente el valor de $m = 0.486$ y de $b = 0.003$.

En la tabla 54 se presentan los valores obtenidos para la absorbancia y el corregido por el método anterior.

V(mls)	$\mu\text{g/ml}$	$A_{\text{(medida)}}$	$A_{\text{(calculada)}}$
0.1	0.59	0.052	0.050
0.2	1.17	0.102	0.097
0.3	1.76	0.132	0.143
0.4	2.35	0.195	0.190
0.5	2.94	0.245	0.237
0.6	3.52	0.283	0.284
0.7	4.11	0.316	0.331
0.8	4.70	0.360	0.377
0.9	5.28	0.441	0.424
1.0	5.87	0.478	0.471
1.1	6.46	0.512	0.518
1.2	7.04	0.576	0.565
1.3	7.63	0.598	0.611
1.4	8.22	0.667	0.658
1.5	8.81	0.714	0.705
1.6	9.39	0.739	0.752
1.7	9.98	0.775	0.799
1.8	10.57	0.846	0.845
1.9	11.15	0.913	0.892
2.0	11.74	0.967	0.939
2.1	12.33	0.983	0.986
2.2	12.91	1.024	1.033
2.3	13.50	1.076	1.079
2.4	14.09	1.113	1.123

Tabla 54.

Representando los valores de las absorbancias frente a μg de Ni(II)/ml , se obtiene la figura 93, que es la curva de calibrado del método. El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones 0.59 y 14.09 $\mu\text{g/ml}$ de Ni(II) , llegando a partir de ese punto a la saturación. La curva de RIGBOM ha mostrado que el intervalo de concentraciones donde se comete un error más pequeño es el comprendido entre 2.94 y 8.81 $\mu\text{g/ml}$ de Co(II) . Los valores utilizados en la construcción de la curva de calibrado son los obtenidos por el método de mínimos cuadrados.

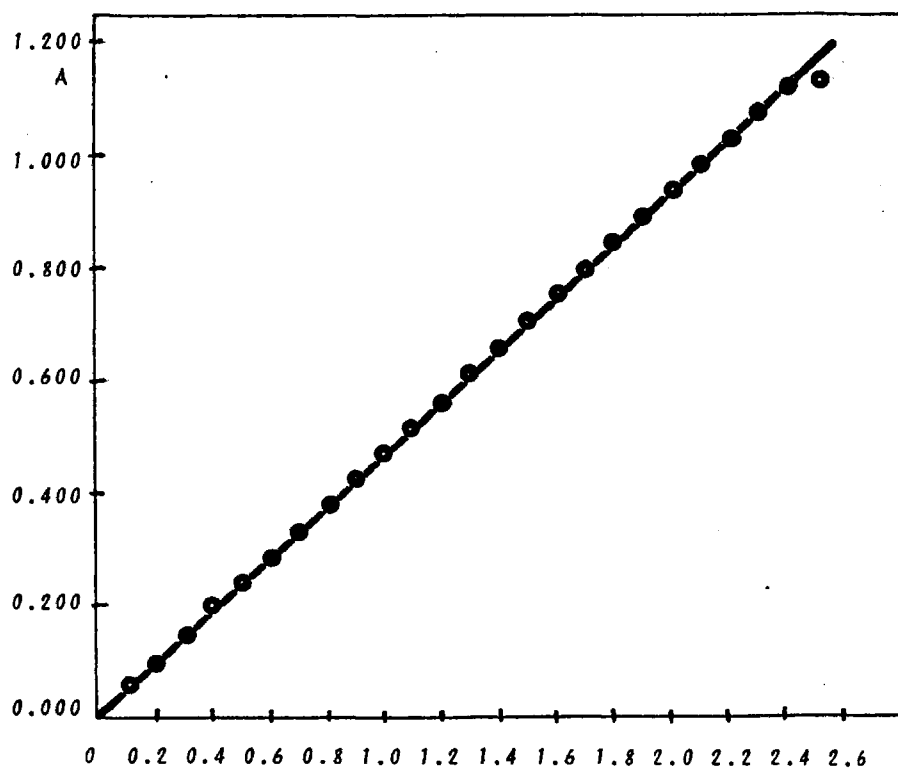


Figura 93. Curva de calibrado del complejo Ni(II)/PHF en DMSO .

mls de Ni(II)
 10^{-3} M .

6.5.6.6.- Cálculo de la precisión del método.

6.5.6.6.1.- Cálculo de la precisión para muestras distintas.

Se ha realizado sobre una serie de muestras por análisis de cinco alícuotas de Ni(II) y comparando a continuación el valor medio de los resultados encontrados sobre la línea de calibrado, con el contenido real en el catión. Los resultados se recogen en la tabla 55.

MUESTRA	µg/ml. PUESTOS	V(mls) PUESTOS	µg/ml ENCONTRADOS (valor medio de 5 medidas)	DES- VIA- CION µg/ml	% DESVIACION
1	2.35	0.4	2.51	0.16	6.8
2	3.52	0.6	3.26	-0.26	-7.4
3	5.28	0.9	5.02	-0.26	-4.9
4	6.46	1.1	6.52	0.06	0.9
5	7.63	1.3	7.91	0.28	3.7
6	8.22	1.4	8.01	-0.21	-2.6
7	9.39	1.6	8.97	-0.42	-4.5
8	10.57	1.8	10.96	0.39	3.7
9	11.74	2.0	11.36	-0.38	-3.2

Tabla 55.

6.5.6.6.2.- Cálculo de la precisión para muestras idénticas.

Se ha determinado la precisión mediante análisis de soluciones que contenían todas 5.87 $\mu\text{g/ml}$ de Ni(II). Los resultados se muestran en la tabla 56.

MUESTRA	$\mu\text{g/ml}$ de Ni(II) ENCONTRADOS	V(mls) PUESTOS	\bar{X}	X_i	X_i^2
1	5.48	1.0	5.87	-0.39	15.21×10^{-2}
2	6.09	"	"	0.22	4.84×10^{-2}
3	6.23	"	"	0.40	16.00×10^{-2}
4	5.72	"	"	-0.15	2.25×10^{-2}
5	5.46	"	"	-0.41	16.81×10^{-2}
6	6.28	"	"	0.41	16.81×10^{-2}
7	6.33	"	"	0.46	21.16×10^{-2}
8	5.39	"	"	-0.48	23.04×10^{-2}
9	6.31	"	"	0.44	19.36×10^{-2}

tabla 56.

La desviación standar para los valores expresados es:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i)^2}{n - 1}} = \pm 0.41 \mu\text{g/ml de Ni(II)}$$

ninguna de las medidas cumplen la condición de rechazo de 2.5 s o 4s (dependiendo del criterio). Así resulta que el intervalo de confianza (μ) supuesto que la probabilidad de error es del 1% es:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

t es el factor de STUDENT, que en este caso vale 2.90, entonces:

$$\mu = 5.87 \pm \frac{2.90 \times 0.41}{3} = 5.87 \pm 0.40 \mu\text{g/ml de Ni (II)}$$

6.5.6.7.- Interferencias.

Se establecen en cuanto que iones ejercen interferencias sobre la reacción. El estudio se ha llevado a cabo en soluciones con 6.46 $\mu\text{g/ml}$ de Ni(II), y las condiciones han sido las establecidas. Los iones extraños se han añadido en un entorno de unas cinco veces la cantidad de Ni(II). La tabla 57 recoge los resultados.

ION	A	ION	A
---	0.515	---	0.501
NO ₃ ⁻	0.520	K(I)	0.497
Br ⁻	0.556	Na(I)	0.510
Cl ⁻	0.502	Li(I)	0.498
SO ₄ ²⁻	0.515	Cu(II)	0.518
IO ₃ ⁻	0.525	Mn(II)	0.503
F ⁻	0.455	Cr(III)	0.721
SCN ⁻	0.495	Pb(II)	0.508
WO ₄ ²⁻	0.687	Hg(II)	0.498
CrO ₄ ²⁻	0.803	Zr(IV)	0.523
C ₂ O ₄ ²⁻	0.433	La(III)	0.516
S ₂ O ₃ ²⁻	0.507	U(III)	0.432
NO ₂ ⁻	0.502	Zn(II)	0.512
S ₂ ²⁻	0.563	Ag(I)	0.495
CO ₃ ²⁻	0.412	Sn(II)	0.575
BrO ₃ ²⁻	0.517	Mg(II)	0.507
ClO ₄ ⁻	0.502	Ca(II)	0.499
I ⁻	0.613	Al(III)	0.601

tabla 57

La mayoría de los aniones no interfieren en la reacción, aunque si lo hacen considerables cationes, si bien menos que lo hacían cuando el disolvente era DMF.

6.6. Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER de uno de los -
caciones estudiados en presencia de-
otro.

6.6.1.- Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER del

complejo Fe(III)/PHF en DMF en presencia de Ni(II).

Se ha operado de la siguiente manera: a 5 mls de la solución de reactivo PHF $10^{-3}M$, se han agragado cantidades variables, de 0 a 1 mls de solución $10^{-3}M$ de Fe(III). En cada experiencia se ha puesto una cantidad determinada de Ni(II), de catión metálico y completando despues hasta 10 mls con disolvente puro.

Se ha empleado como blanco espectrofotométrico solución de PHF de la misma concentración que la de la muestra a ensayar. Las medidas se han realizado a $0^{\circ}C$ y a 5 min. de su preparación. Se aisla del medio ambiente manteniendo las muestras a cierre hermético y de la luz. Las cubetas son de cuarzo, de 1 cm de paso óptico, haciendo-se las medidas a 430 nm. La figura 94 . reproduce los resultados - De su consideración resulta que la presencia de concentraciones de Ni(II), menores iguales o ligeramente superiores al Fe(III) a deter- minar no afectan al cumplimiento de la ley de BEER, para el complejo Fe(III)/PHF en DMF, si bien las absorbancias se hacen mayores, lo -- que motiva que en cada caso sea necesaria la construcción de la curva patrón.

6.6.2.- Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER del

complejo Fe(III)/PHF en DMF en presencia de Co(II).

La experiencia ha sido idéntica a la del apartado anterior - (6.6.1) excepto que ahora la interferencia estudiada ha sido el Co- (II). Los resultados se recogen en la figura 95 . Pudiendose hacer el mismo comentario, en cuanto a estos, que en el apartado anterior.

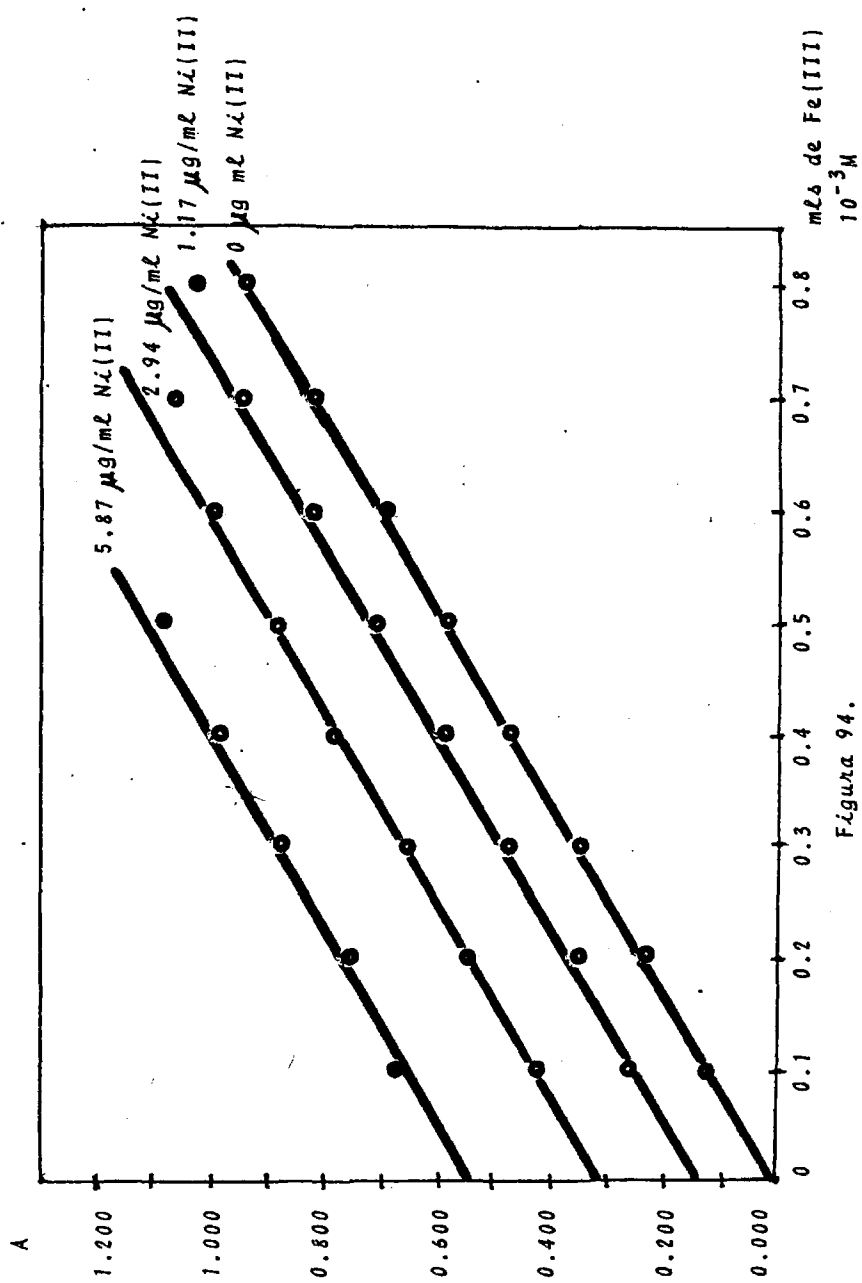


Figura 94.

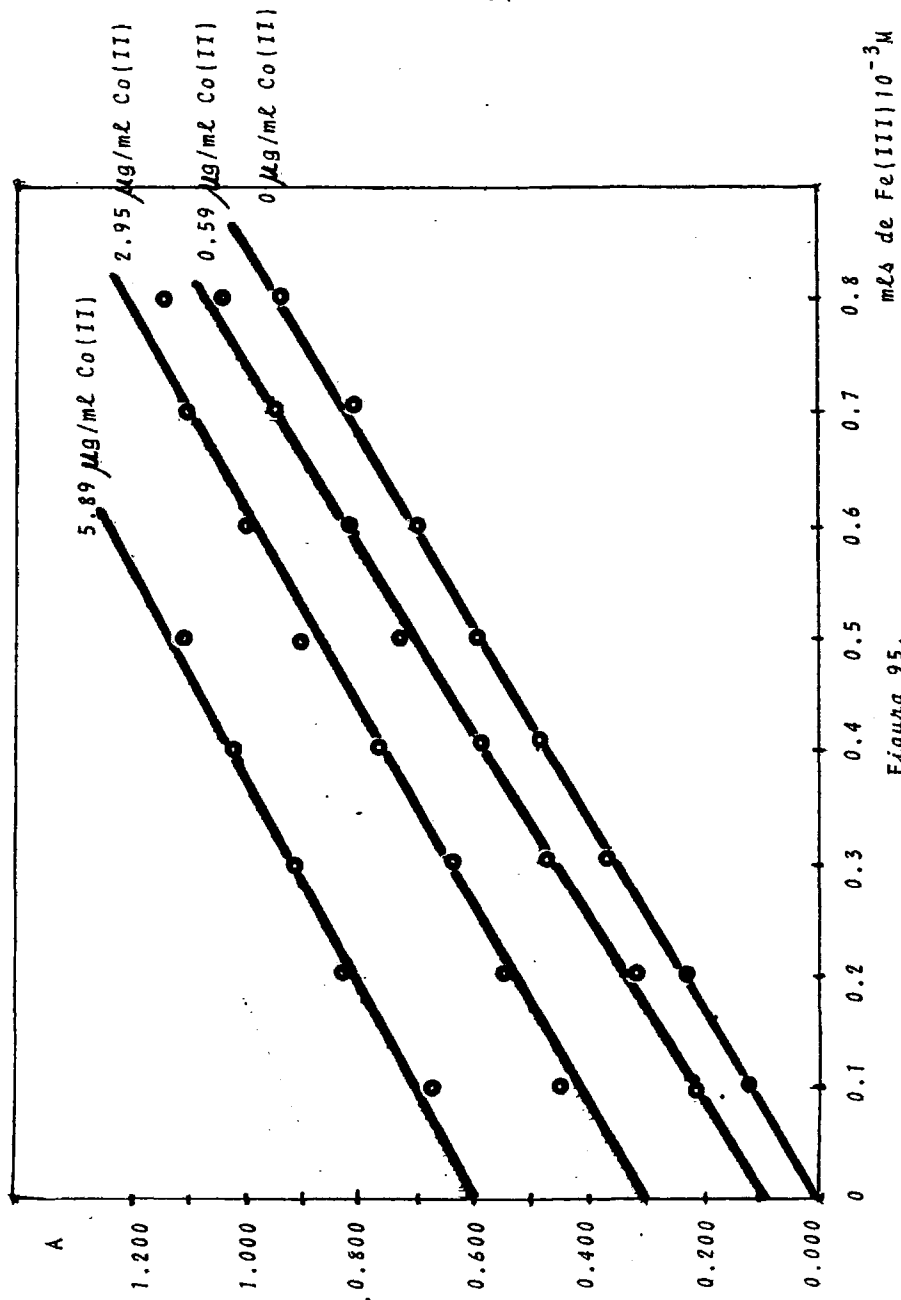


Figura 95.

6.6.3.- Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER del

complejo Co(II)/PHF en DMF en presencia de Ni(II).

Se ha operado de la manera siguiente: a 4 mls de la solución de reactivo PHF $10^{-3}M$, se han agregado cantidades variables, de 0 a 1.5 mls de solución $10^{-3}M$ de Co(II). En cada experiencia se ha puesto una cantidad determinada de Ni(II), de catión metálico y completando despues hasta 10 mls con disolvente puro.

Se ha empleado como blanco espectrofotométrico solución de PHF de la misma concentración que la de la muestra a ensayar. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente y 30 min. despues de su preparación. Se aísla del medio ambiente manteniendo las muestras a cierre hermético, pero no de la luz. Las cubetas son de cuarzo, de 1 cm de paso óptico, haciendose las medidas a 460 nm. La figura 96 reproduce los resultados. De su consideración resulta que la presencia de concentraciones de Ni(II), menores, iguales o ligeramente superiores al Co(II) a determinar no afectan al cumplimiento de la ley de BEER, para el complejo Co(II)/PHF en DMF, si bien las absorban---cias crecen, lo que motiva que en cada caso sea necesaria la construcción de la curva patrón.

6.6.4.- Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER del-

complejo Co(II)/PHF en DMF en presencia de Fe(III).

La experiencia ha sido idéntica a la del apartado anterior (6.6.3) excepto que ahora la interferencia estudiada ha sido el Fe(III). Los resultados se recogen en la figura 97. Pudiendose hacer el mismo comentario, en cuanto a estos, que en el apartado anterior, siendo ahora el aumento de las absorbancias menores.

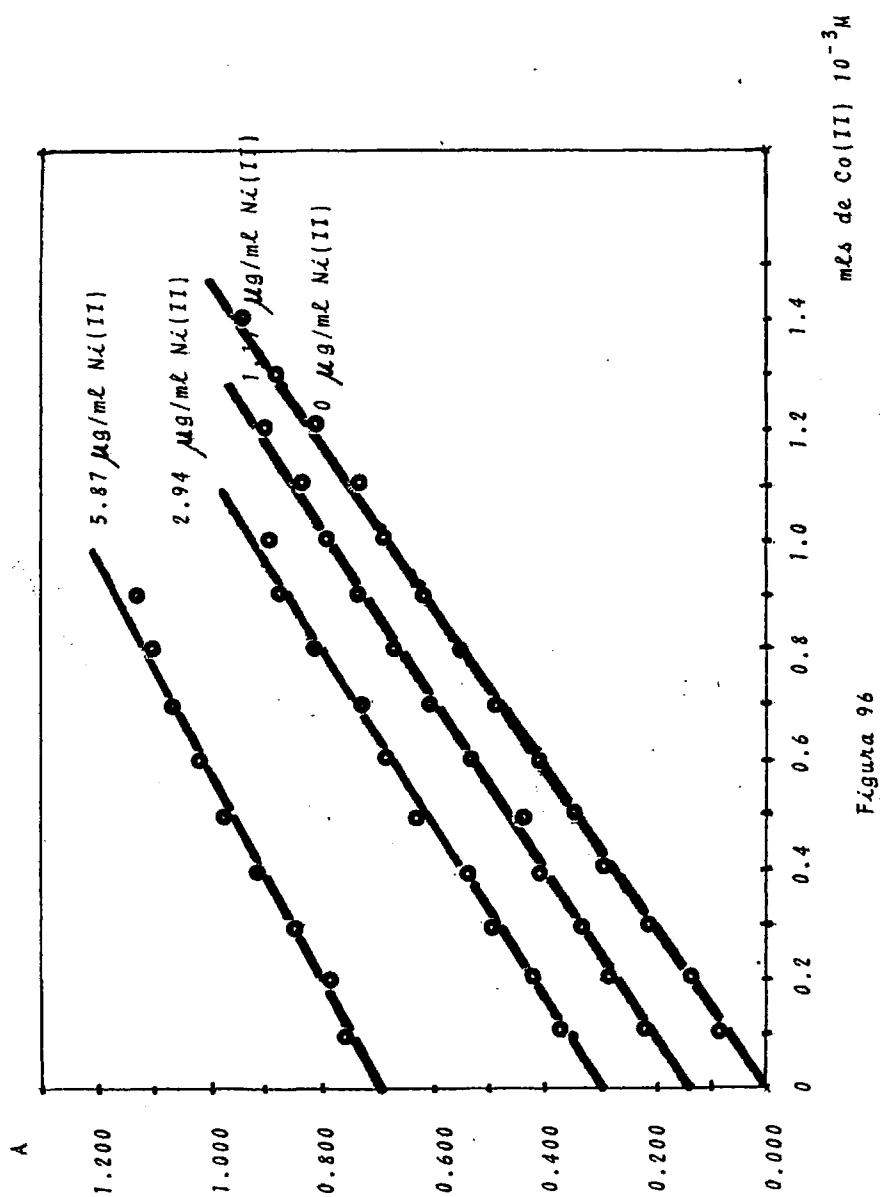


Figura 96

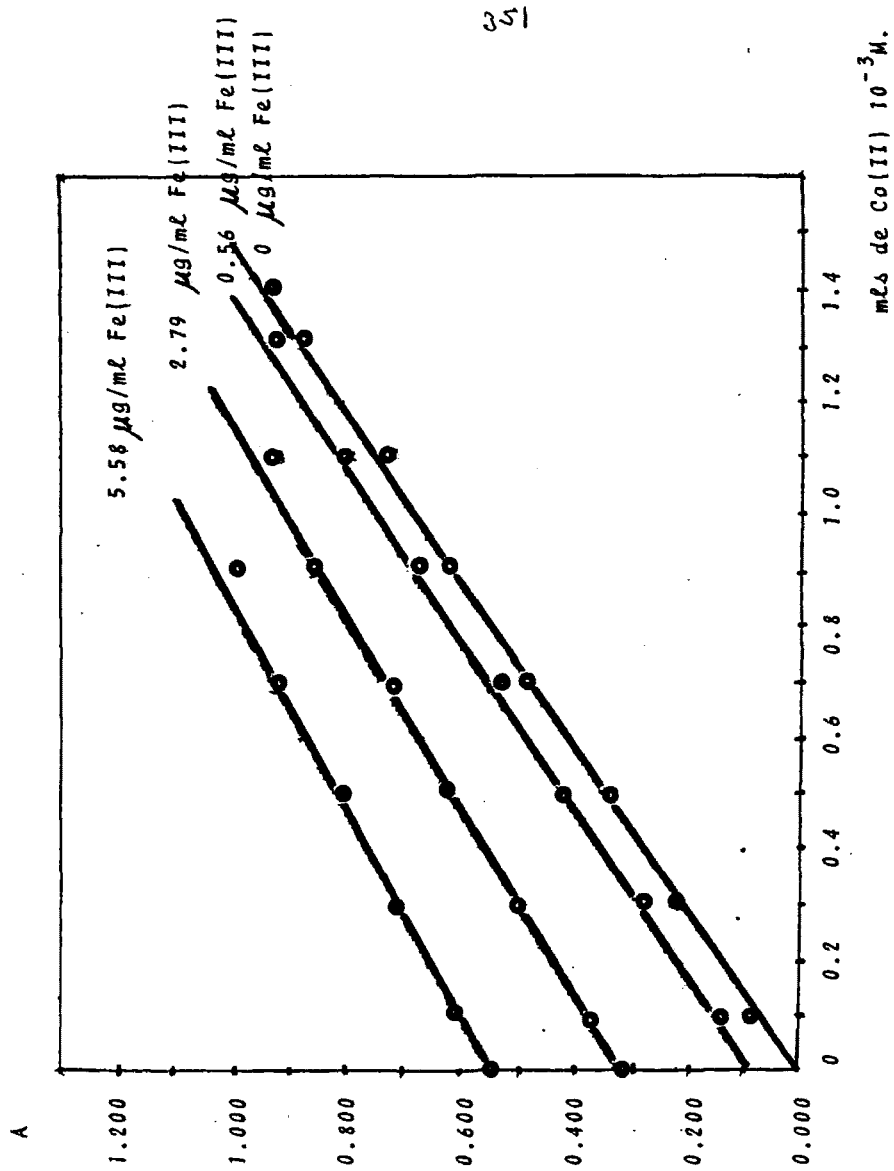


Figura 97.

6.6.5.- Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER del

 complejo Ni(II)/PHF en DMF en presencia de Co(II).

Se ha operado de la siguiente manera: a 3 mls de la solución de reactivo PHF $10^{-3}M$, se han agregado cantidades variables, de 0 a 0.5 mls de solución $10^{-3}M$ de Ni(II). En cada experiencia se ha puesto una cantidad determinada de Co(II), de catión metálico y completando despues hasta 10 mls con disolvente puro.

Se ha empleado como blanco espectrofotométrico solución de PHF de la misma concentración que la de la muestra a ensayar. Las soluciones se han preparado a temperatura ambiente, calentandose a continuación durante 30 min a 70 °C. una vez atemperadas se han realizado las medidas. Las soluciones se han aislado del medio ambiente mediante cierre hermético, pero no se han protegido de la luz. Las cubetas son de cuarzo de 1 cm de paso óptico, haciendose las medidas a 480 nm. La figura 98 reproduce los resultados. De su consideración resulta que la presencia de cantidades de Co(II) del mismo orden que de Ni(II) no impide que se cumpla la ley de BEER, para el complejo Ni(II)/PHF en DMF, si bien se produce un gran aumento en la absorbancia del complejo, lo que da origen a que en cada caso sea necesaria la construcción de la curva patrón.

6.6.6.- Estudio Experimental del cumplimiento de la ley de BEER del

 complejo Ni(II)/PHF en DMF en presencia de Fe(III).

La experiencia ha sido idéntica a la del apartado anterior (6.6.5) excepto que ahora la interferencia estudiada ha sido el Fe(III). Los resultados se recogen en la Fig 99. Observandose ahora que además de cumplirse la ley de BEER, el aumento en la absorbancia es muy pequeño.

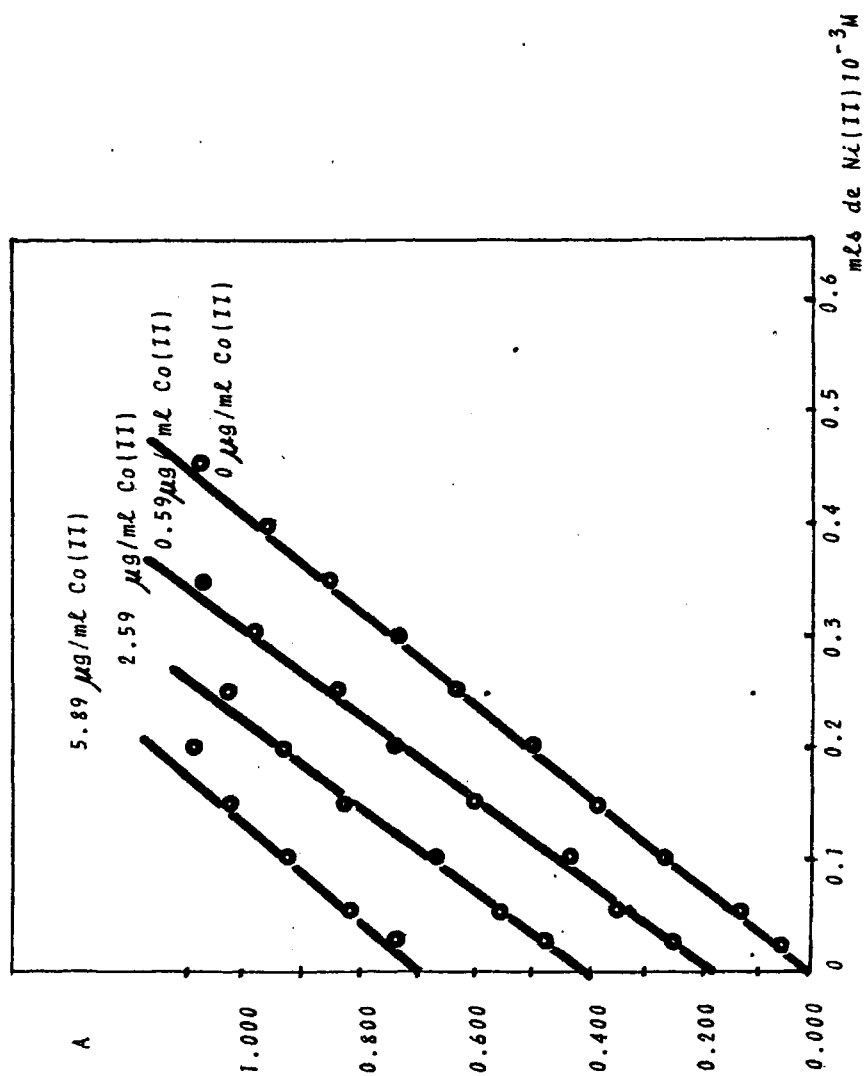


Figura 98

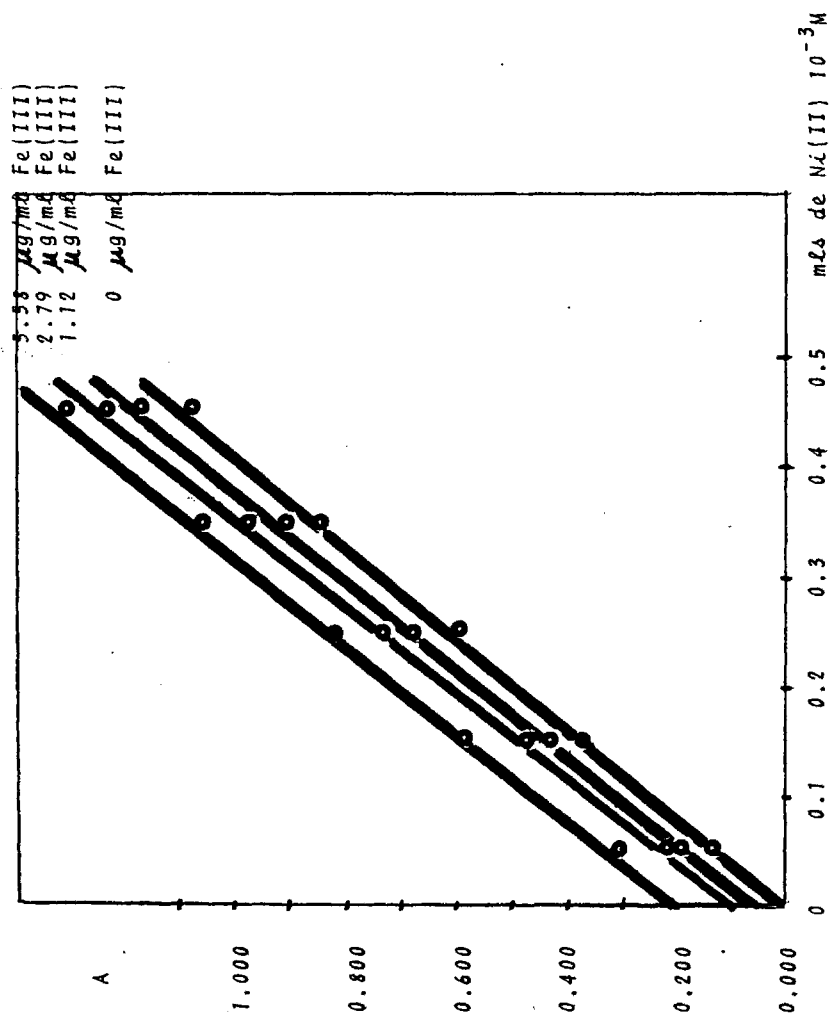


Figura 99.

6.6.7.-Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER del

 complejo Fe(III)/PHF en DMSO en presencia de Co(II).

Se ha operado de la manera siguiente: a 5 mls de la solución de reactivo PHF $10^{-3}M$, se han agregado cantidades variables, de 0 a 2 mls de solución $10^{-3}M$ de Fe(III). En cada experiencia se ha puesto una cantidad determinada de Co(II), de catión metálico y completando despues hasta 10 mls con disolvente puro.

Se ha empleado como blanco espectrofotométrico solución de PHF de la misma concentración que la muestra a ensayar. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente y se han medido 5 min despues de su preparación. Se aislaron del medio ambiente manteniendo las muestras a cierre hermético y de la luz. Las cubetas son de cuarzo de, de 1 cm de paso óptico, haciendose las medidas a 420 nm. La figura¹⁰⁰ reproduce los resultados. De su consideración resulta que la presencia de concentraciones de Co(II), similares e incluso mayores al Fe(III) a determinar no afectan al cumplimiento de la ley de BEER, para el complejo Fe(III)/PHF en DMSO, si bien las absorbancias se hacen mayores.

6.6.8.- Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER del

 complejo Fe(III)/PHF en DMSO en presencia de Ni(II).

La experiencia ha sido idéntica a la del apartado anterior (6.6.7) excepto que ahora la interferencia estudiada ha sido el Ni(II). Los resultados se recogen en la figura 101. Pudiendose hacer el mismo comentario, en cuanto a los resultados se refiere, que en el mencionado apartado anterior.

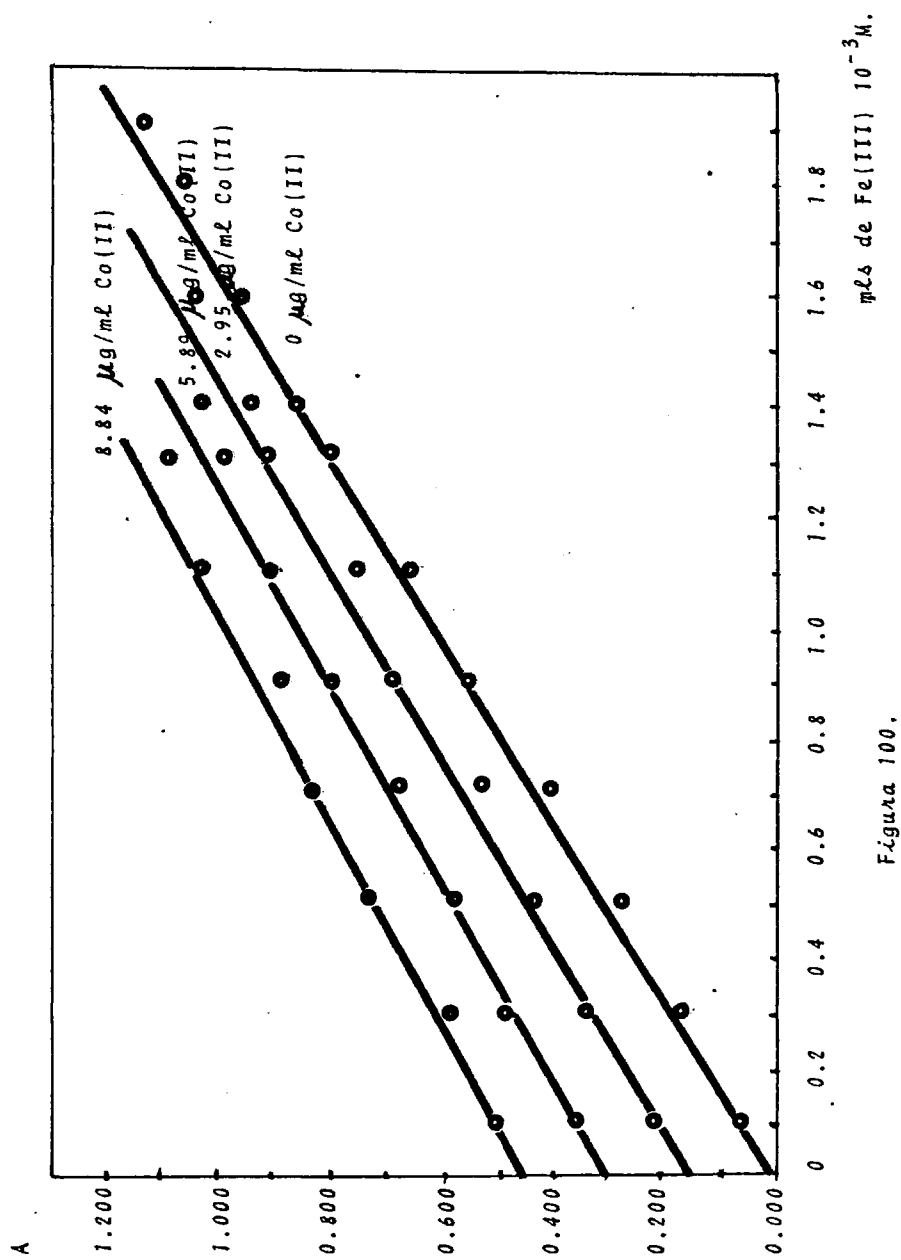


Figura 100.

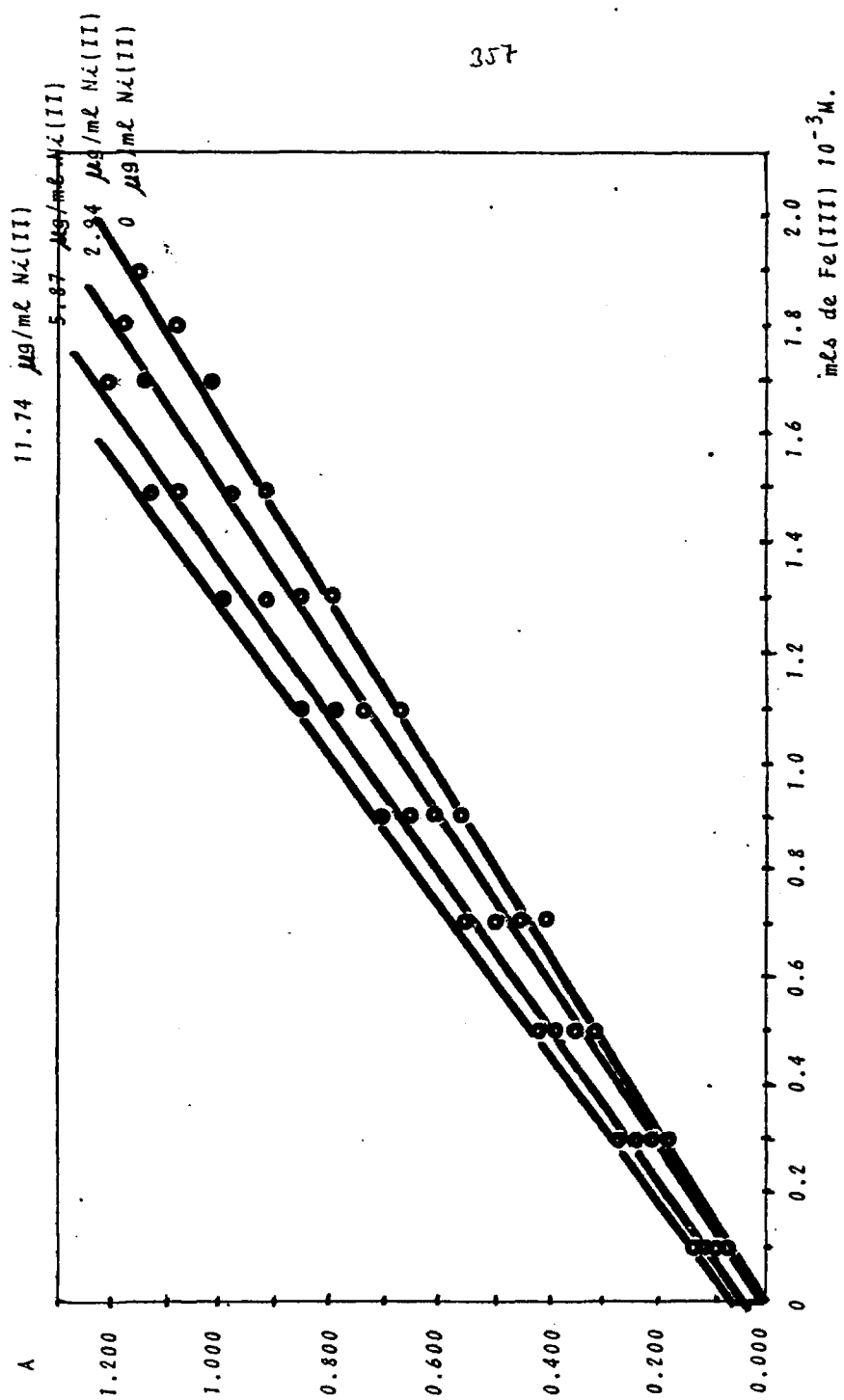


Figura 101

6.6.9.- Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER del

 complejo Co(II)/PHF en DMSO en presencia de Ni(II).

Se ha operado de la siguiente manera: a 5 mls de la solución de reactivo PHF $10^{-3}M$, se han agregado cantidades variables, de 0 a 2.3 mls de solución $10^{-3}M$ de Co(II). En cada experiencia se ha puesto una cantidad determinada de Ni(II), de catión metálico y completando después hasta 10 mls con DMSO puro.

Se ha empleado como solución blanco una de PHF de la misma concentración que la de la muestra a ensayar. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente y 15 min después de prepararlas. Se aisla del medio ambiente manteniendo las muestras a cierre hermético, pero no de la luz. Las cubetas son de cuarzo, de 1 cm de paso óptico, haciéndose las medidas a 455 nm. La figura 102 reproduce los resultados. De su consideración resulta que la presencia de concentraciones de Ni(II), similares o ligeramente mayores al Co(II) a determinar no afectan al cumplimiento de la ley de BEER, para el complejo Co(II)/PHF en DMSO, si bien las absorbancias crecen apreciablemente, lo que motiva que en cada caso sea necesaria la construcción de la curva patrón.

6.6.10.- Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER del

 complejo Co(II)/PHF en DMSO en presencia de Fe(III).

La experiencia ha sido idéntica a la del apartado anterior (6.6.9) pero aquí la interferencia estudiada es la del Fe(III). Los resultados se presentan en la figura 103. Pudiéndose realizar, también, los mismos comentarios que en el caso anterior.

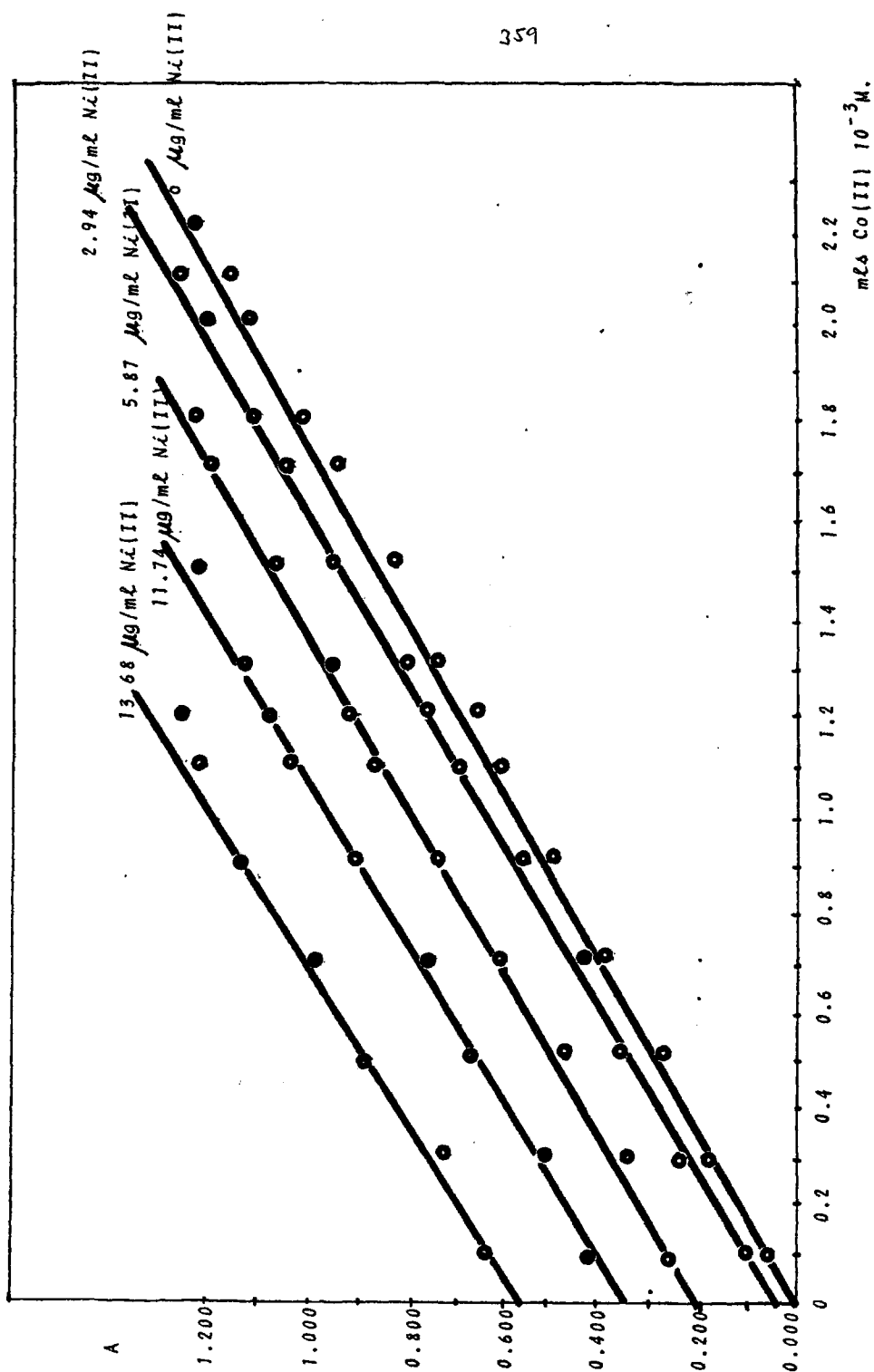


Figura 102.

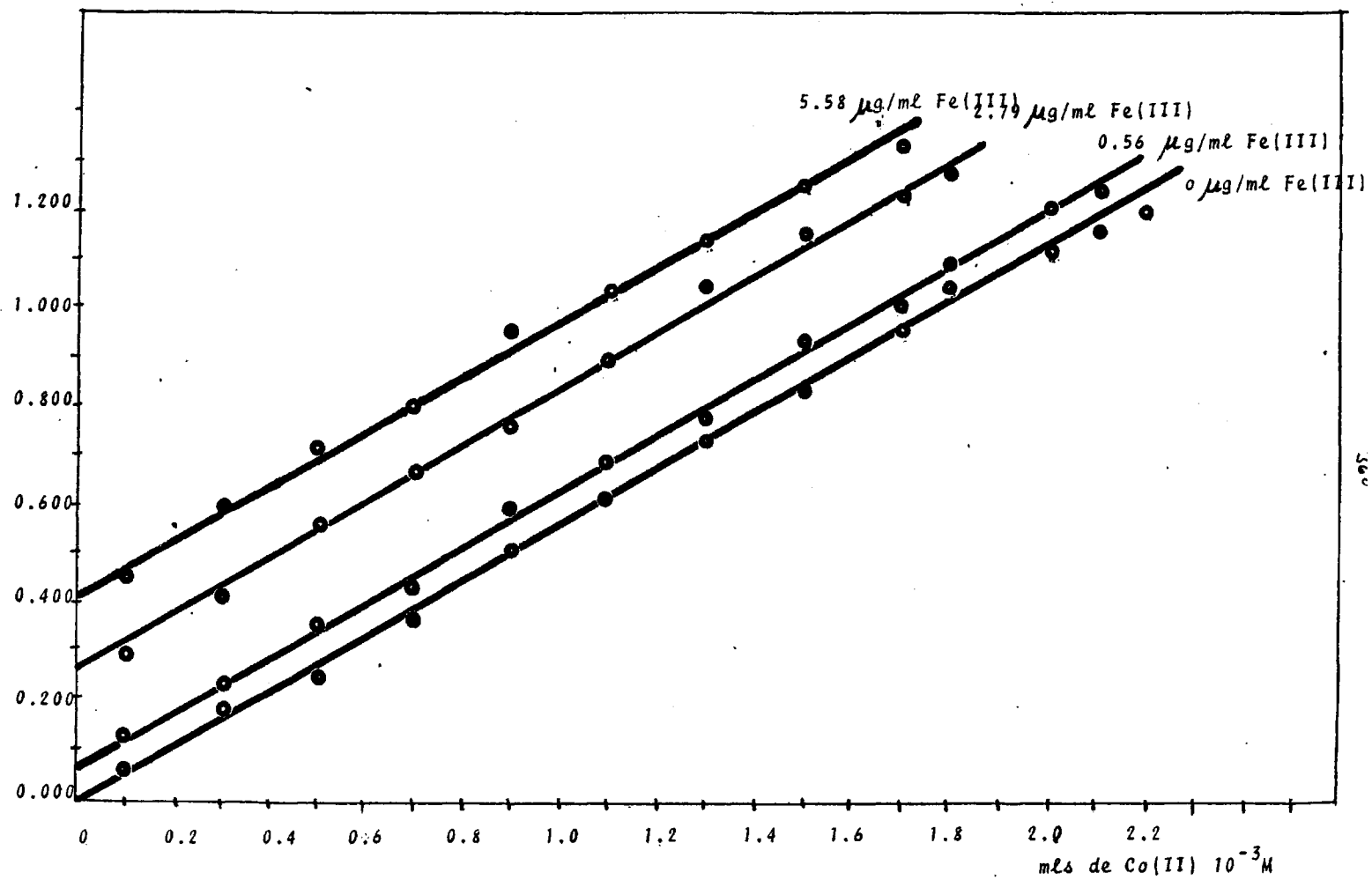


Figura 103.

6.6.11.-Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER del

 complejo Ni(II)/PHF en DMSO en presencia de Co(II).

Se ha operado de la siguiente manera: a 5 mls de la solución de reactivo PHF $10^{-3}M$, se han agregado cantidades variables, de 0 a 2.4 mls de solución $10^{-3}M$ de Ni(II). En cada experiencia se ha puesto una cantidad determinada de Co(II) y completando a 10 mls con DMSO.

Se ha empleado como blanco espectrofotométrico solución de PHF de la misma concentración que la de la muestra a ensayar. Las soluciones se han preparado a temperatura ambiente, calentándose a continuación durante 20 min a $70^{\circ}C$. Una vez atemperadas se han realizado las medidas. Las soluciones se han aislado del medio ambiente mediante cierre hermético, pero no se han protegido de la luz. Las cubetas son de cuarzo de 1 cm de paso óptico, haciéndose las medidas a 470 nm. La figura 104 reproduce los resultados. De su consideración resulta que la presencia de cantidades de Co(II) del mismo orden que de Ni(II) no impide que se cumpla la ley de BEER, para el complejo Ni(II)/PHF en DMF, si bien se produce un aumento en la absorbancia del complejo.

6.6.12. Estudio experimental del cumplimiento de la ley de BEER del

 complejo Ni(II)/PHF en DMSO en presencia de Fe(III).

La experiencia ha sido idéntica al apartado anterior(6.6.11) pero ahora la interferencia estudiada ha sido la del catión Fe(III). Los resultados, que se recogen en la figura 105, permiten realizar los mismos comentarios que los del parrafo anterior, si bien ahora el aumento de absorbancia es más ligero.

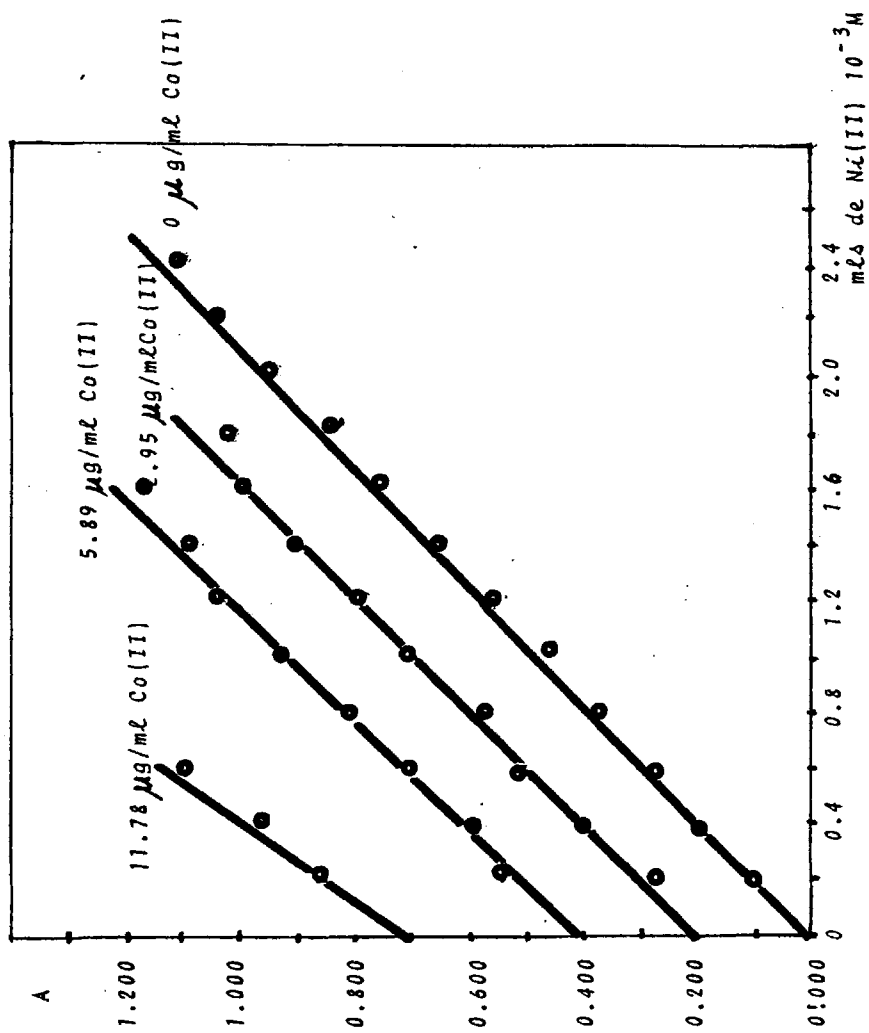


Figura 104.

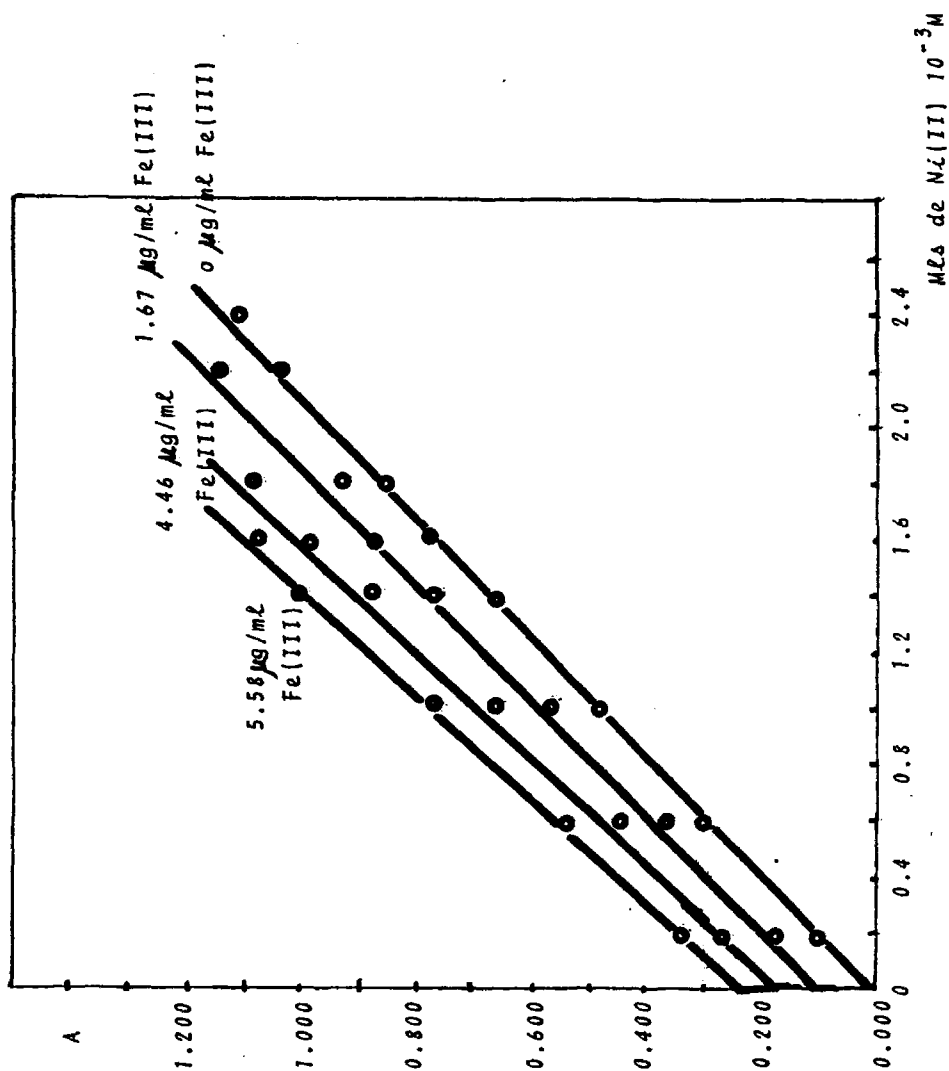


Figura 105

364

7.- CONCLUSIONES.

- 1.- La idea base de este trabajo experimental, motivo de Tesis Doctoral, ha sido el considerar que la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona (PHF) pudiera utilizarse como reactivo analítico -espectrofotométrico- de diversos cationes metálicos, puesto que en su molécula existen grupos hidroxi-cetónicos, en las posiciones apropiadas para actuar como quelantes catiónicos, como en otros múltiples reactivos ocurre.
- 2.- Que después de una profunda y minuciosa búsqueda en España y en el extranjero no ha sido posible su localización comercial.
- 3.- Lo expuesto nos llevó a indagar en la bibliografía los métodos de síntesis del PHF, encontrando únicamente el debido a HANSON (16) y otro trabajo del mismo autor referente a la síntesis de la 1-hidroxi-2-p-tolil-9-fluorenona (44) que nos han servido de guía para la preparación por nosotros de la PHF.
- 4.- Consecuencia del trabajo experimental que hemos realizado para la síntesis de la PHF aportamos las siguientes aportaciones inéditas:
 - 4.1.- Que en la preparación del intermedio 4'-metil-chalcona, hemos establecido, sin lugar a dudas, que el tiempo correcto de reacción es, a 30°C, de cuarenta y cinco minutos, Hansen estableció 30, lo que supone un aumento en nuestro caso de un 15% en el rendimiento.

- 4.2.- Contrariamente a lo que indica Hansen en la síntesis de la 2-(etoxicarbonil)-3-fenil-5-(4-metilfenil)-5-ciclohexenona, -segundo intermedio-, no debe trabajarse a 100°C ya que se produce una muy alta proporción de un polímero, de aspecto muy resinoso, no deseable, de estructura que nos ha sido imposible conocer. También hemos encontrado que de los catalizadores propuestos por Hansen el más efectivo resulta ser el hidróxido sódico en medio hidroetanólico.
- 4.3.- Los antecedentes de que disponemos nos permiten afirmar que en la presente Teis se ha aislado e identificado estructuralmente el tercer intermedio de síntesis -4-(4-metilfenil)-6 fenil-salicilato de etilo-, que Hansen afirma en su trabajo no pudo llegar a aislar.
- 4.4.- Probamos, contrariamente a lo que afirma Hansen, que los mejores resultados, en el último paso de síntesis, se consiguen a una concentración de H_2SO_4 12M, mientras que dicho autor hace la reacción con " H_2SO_4 muy concentrado"; dato indeterminado y que conduce - como es lógico, a la formación de productos sulfonados inoperantes.
- 4.5.- Nosotros hemos llegado a establecer las estructuras de todos los compuestos que intervienen en la síntesis de manera inequívoca usando I.R.; R.M.N. y E.M.

- 5.- La PHF preparada por nosotros y con posterioridad utilizada, es producto químicamente puro, lo que afirmamos como consecuencia de su análisis termogravimétrico y térmico diferencial y cromatogramas, gas-liquido y liquido-liquido - lo que nos permite establecer lo siguiente:
- 5.1.- Se trata de producto químicamente puro y anhidro; estable hasta 125°C en aire; y que su degradación en ambiente de oxígeno comienza a ser importante a 275°C, presentando la máxima velocidad de degradación a 385°C.
- 6.- Por primera vez se ha realizado el estudio espectrofotométrico de la PHF en DMF y DMSO, consiguiendo las subsiguientes constantes hasta ahora no establecidas:
- 6.1.- Con disolvente DMF, máximo de absorción: 370 nm.; absorptividad molar $10.7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 6.2.- Con disolvente DMSO, máximo de absorción: 373 nm.; absorptividad molar $11.5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- 7.- Hemos determinado por vez primera la constante de ionización aparente de la PHF en los disolventes DMF y DMSO a 20 °C a concentraciones 10^{-4} M , encontrando los valores: 2.0×10^{-9} y 1.3×10^{-8} respectivamente, lo cual informa respecto a su grupo fenólico, que la PHF como ácido es más fuerte en DMSO que en DMF.
- 8.- Hemos establecido que las soluciones de PHF citadas son estables con el tiempo, por lo menos durante 30 días, tiempo

de estudio. Esta estabilidad se mantiene en un ámbito de 0 a 70 °C, al menos durante una hora experimentada. Las soluciones de PHF referidas no las alteran el U.V. ni la visible. También se ha comprobado que la humedad ambiente las alteran pues su espectro varía mediante efecto hipocrómico débil.

9.- Hemos experimentado como reactivo cuali y cuantitativo frente a cationes, la PHF pudiéndose hacer las siguientes afirmaciones:

9.1.- Con disolvente DMF reacciona con mayor número de cationes que si es el DMSO, por lo cual este último presenta mayor selectividad.

9.2.- Dan reacción positiva en DMF del orden del 50% de los cationes ensayados y en DMSO el 25%.

9.3.- En DMF presentan reacción positiva: Cu(II), Zn(II), Ce(III), Pb(II), Hg(II), La(III), Ni(II), Co(II), Fe(III), Zr(IV), Cd(II) y Ti(IV). En DMSO: Cr(III), Al(III), Sn(II), Ni(II), Co(II) y Fe(III). En el caso del Cu(II) su reacción es tan poco extensa en DMSO que aquí no lo consideramos.

9.4.- Co(II), Fe(III) y Ni(II) son los cationes que se comportan positivamente en ambos medios.

10.- Los espectros de absorción que de los cationes mencionados hemos realizado en la región visible del espectro nos per

mite afirmar lo siguiente:

- 10.1.- Para todos los cationes la $\epsilon_{\text{máx.}}$ crece del agua-- al DMSO y a la DMF.
 - 10.2.- Presentan efecto batocrómico al pasar del agua al-- al DMSO y a la DMF, la banda de absorción del Fe,- Co y Ni.
 - 10.3.- DMF y DMSO respecto al agua se pueden situar en la serie espectroquímica en el orden $\text{H}_2\text{O} > \text{DMF} > \text{DMSO}$.
- 11.- Se propone por vez primera la PHF como reactivo analítico-cuantitativo, para el Fe(III) en solución DMF, por presentar su complejo un máximo característico de absorción a 425 nm, del que se informa lo siguiente:
- 11.1.- Se trata de un complejo binario con estructura de - quelato.
 - 11.2.- Su estequiometria, deducida de los métodos: fracción molar, variaciones continuas y de la línea recta ha resultado ser M/L_2 .
 - 11.3.- El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones 0.28 a 4.46 $\mu\text{g/ml}$, con absortividad molar de $1.15 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y una desviación s- tandar de 0.15 g/ml.
 - 11.4.- La constante de formación aparente del complejo a 0°C , que hemos encontrado, es de $1.7 \pm 0.2 \times 10^{12} \text{ L}^2 \times \text{mol}^{-2}$.

- 11.5.- Estudiadas las interferencias se han encontrado positivas: Ni(II); Co(II); Cu(II); Pb(II); Hg(II); Zr(IV); La(III); Zn(II). Respecto a aniones los siguientes: F^- ; WO_4^{2-} ; CrO_4^{2-} ; S^{2-} y CO_3^{2-} .
- 12.- Se propone por vez primera la PHF como reactivo analítico - cuantitativo, para el Co(II) en solución DMF, por presentar su complejo un máximo característico de absorción a 455-458 nm. del que se informa lo siguiente:
- 12.1.- Se trata de un complejo binario con estructura de quelato.
- 12.2.- Su estequiometría, deducida de los métodos: fracción molar, variaciones continuas y de la línea recta ha resultado ser M/L.
- 12.3.- El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones 0.29 a 7.67 $\mu\text{g/ml}$, con absorptividad molar de $6.76 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y una desviación estándar de 0.18 $\mu\text{g/ml}$.
- 12.4.- Estudiadas las interferencias se han encontrado positivas: Fe(III); Ni(II); Cu(II); Pb(II); Hg(II); Zr(IV); La(III) y Zn(II). Respecto a aniones los siguientes: Br^- ; F^- ; WO_4^{2-} ; CrO_4^{2-} ; NO_2^- y CO_3^{2-} .
- 13.- Se propone por vez primera la PHF como reactivo analítico - cuantitativo, para el Ni(II) en solución DMF, por presentar su complejo un máximo característico de absorción a 478-482 nm. del que se informa lo siguiente:
- 13.1.- Se trata de un complejo binario con estructura de quelato.

- 13.2.- Su estequiometria, deducida de los métodos: fracción molar, variaciones continuas y de la linea recta ha resultado ser M/L.
- 13.3.- El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones 0.29 a 2.64 $\mu\text{g/ml}$, con absortividad molar de $2.36 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y una desviación estándar de 0.03 $\mu\text{g/ml}$.
- 13.4.- Estudiadas las interferencias se han encontrado positivas: Fe(III); Co(II); Zn(II); La(III); Zr(IV); Hg(II); Pb(II) y Cu(II). Respecto a aniones los siguientes: I^- ; CrO_4^{2-} ; WO_4^{2-} ; CO_3^{2-} y F^- .
- 14.- Se propone por vez primera la PHF como reactivo analítico - cuantitativo, para el Fe(III) en solución DMSO, por presentar su complejo un máximo característico de absorción a 414-416 nm, del que se informa lo siguiente:
- 14.1.- Se trata de un complejo binario con estructura de quelato.
- 14.2.- Su estequiometria, deducida de los métodos: fracción molar, variaciones continuas y de la linea recta ha resultado ser M/L_2 .
- 14.3.- El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones 0.56 a 10.60 $\mu\text{g/ml}$, con absortividad molar de $5.82 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y una desviación estándar de 0.19 $\mu\text{g/ml}$.
- 14.4.- La constante de disociación aparente del complejo a 20°C , que hemos encontrado, es de $2.7 \pm 0.1 \times 10^{-12} \text{ mol}^2 \times \text{litro}^{-2}$.

- 14.5.- Estudiadas las interferencias se han encontrado positivas: Cr(III), Al(III), Sn(II); Ni(II); Co(II) y U(III). Respecto a aniones los siguientes: F^- ; Br^- ; CrO_4^{2-} ; WO_4^{2-} ; $C_2O_4^{2-}$ y CO_3^{2-} .
- 15.- Se propone por vez primera la PHF como reactivo analítico - cuantitativo, para el Co(II) en solución DMSO, por presentar su complejo un máximo característico de absorción a 448 -452 nm, del que se informa lo siguiente.
- 15.1.- Se trata de un complejo binario con estructura de -- quelato.
- 15.2.- Su estequiometria, deducida de los métodos: fracción molar, variaciones continuas y de la línea recta ha resultado ser M/L.
- 15.3.- El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones 0.59 a 12.96 $\mu g/ml$, con absortividad molar de $5.22 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y una desviación standar de 0.43 $\mu g/ml$.
- 15.4.- Estudiadas las interferencias se han encontrado positivas: Cr(III); Al(III); U(III); Sn(II); Fe(III) y - Ni(II). Respecto a aniones los siguientes: F^- ; I^- ; CrO_4^{2-} ; WO_4^{2-} ; CO_3^{2-} y S^{2-} .
- 16.- Se propone por vez primera la PHF como reactivo analítico - cuantitativo, para el Ni(II) en solución DMSO, por presentar su complejo un máximo característico de absorción a 466 470 nm, del que se informa lo siguiente:
- 16.1.- Se trata de un complejo binario con estructura de -

quelato.

- 16.2.- Su estequiometria, deducida de los métodos: fracción molar, variaciones continuas y de la linea recta ha resultado ser M/L.
- 16.3.- El complejo cumple la ley de BEER en el intervalo de concentraciones 0.59 a 14.09 $\mu\text{g/ml}$, con una absorptividad molar de $4.90 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y una desviación standar de 0.41 $\mu\text{g/ml}$ de Ni(II).
- 16.4.- Estudiadas las interferencias se han encontrado positivas: Cr(III); Al(III); U(III); Sn(II); Fe(III) y Co(II). Respecto a aniones los siguientes: F^- ; Br^- ; I^- ; CrO_4^{2-} ; WO_4^{2-} ; CO_3^{2-} y S^{2-} .
- 17.- Se ha comprobado que el disolvente DMSO aumenta el rango de aplicabilidad de la ley de BEER, lo que trae como consecuencia una disminución de la sensibilidad.
- 18.- Hemos realizado una consideración exhaustiva de las interferencias mutuas de los cationes objeto de este trabajo estableciéndose lo que sigue:
- 18.1.- El complejo Fe(III)/PHF en DMF se ajusta a la ley de BEER en presencia de iones de Ni(II) en el intervalo 0 a 5.87 $\mu\text{g/ml}$ de Ni(II); aunque las absorbancias resultan modificadas.
- 18.2.- El complejo Fe(III)/PHF en DMF se ajusta a la ley de BEER en presencia de iones de Co(II) en el intervalo 0 a 5.89 $\mu\text{g/ml}$ de Co(II); aunque las absorbancias resulten modificadas.

- 18.3.- El complejo Co(II)/PHF en DMF se ajusta a la ley de BEER en presencia de iones de Fe(III) en el intervalo 0 a $5.58 \mu\text{g/ml}$ de Fe(III) ; aunque las absorbancias resulten modificadas.
- 18.4.- El complejo Co(II)/PHF en DMF se ajusta a la ley de BEER en presencia de iones de Ni(II) en el intervalo 0 a $5.87 \mu\text{g/ml}$ de Ni(II) ; aunque las absorbancias resulten modificadas.
- 18.5.- El complejo Ni(II)/PHF en DMF se ajusta a la ley de BEER en presencia de iones de Fe(III) en el intervalo 0 a $5.58 \mu\text{g/ml}$ de Fe(III) ; aunque sus absorbancias resulten ligeramente modificadas.
- 18.6.- El complejo Ni(II)/PHF en DMF se ajusta a la ley de BEER en presencia de iones de Co(II) en el intervalo de 0 a $5.89 \mu\text{g/ml}$ de Co(II) ; aunque las absorbancias se modifiquen notablemente.
- 18.7.- El complejo Fe(III)/PHF en DMSO cumple la ley de BEER en presencia de iones de Ni(II) en el intervalo de 0 a $11.74 \mu\text{g/ml}$ de Ni(II) ; si bien, las absorbancias no se modifican grandemente.
- 18.8.- El complejo Fe(III)/PHF en DMSO se adhiere a la ley de BEER en presencia de iones de Co(II) en el intervalo de 0 a $8.84 \mu\text{g/ml}$ de Co(II) ; aunque las absorbancias resulten modificadas.
- 18.9.- El complejo Co(II)/PHF en DMSO se ajusta a la ley de BEER en presencia de iones de Fe(III) en el inter

valo de 0 a 5.58 $\mu\text{g/ml}$ de Fe(III) ; aunque las absor**ban**cias resulten modificadas.

18.10.-El complejo Co(II)/PHF en DMSO se ajusta a la ley de BEER en presencia de iones de Ni(II) en el intervalo de 0 a 13.68 $\mu\text{g/ml}$ de Ni(II) ; aunque las absorban**ci**as se modifican grandemente.

18.11.-El complejo Ni(II)/PHF en DMSO se ajusta a la ley de BEER en presencia de iones Fe(III) en el intervalo de 0 a 5.58 $\mu\text{g/ml}$ de Fe(III) ; aunque modificandose las absor**ban**cias.

18.12.-El complejo Ni(II)/PHF en DMSO se ajusta a la ley de BEER en presencia de iones Co(II) entre 0 y 11.78 $\mu\text{g/ml}$ de Co(II) . Modificandose ampliamente las ab**so**rbancias.

19.- Consecuencia de lo precedente es el proponer por primera vez nuevos métodos analíticos cuantitativos --espectrofotom**étri**cos-- para los cationes Fe(III) ; Co(II) y Ni(II) , utilizando los complejos que forman con la PHF en medios DMF y DMSO con los correctos resultados antes descritos. Estas determi**ni**naciones son posibles aún en el caso que dos de ellos estén presentes a concentraciones semejantes en todos los casos.

8.- B I B L I O G R A F I A.

- (1) ADAMSON, A.W. J. Am. Chem. Soc. 76. 1578 (1954)
- (2) SPIKE, C.G. y PARRY, R.W. J. Am. Chem. Soc. 75. 2726 (1953)
- (3) SPIKE, C.G. y PARRY, R.W. IBID. 75. 3770 (1953)
- (4) SCHWARZENBACH, G. Helv. Chim. Acta. 35, 2344 (1952)
- (5) MARTELL, A.E., Wernwr Centennial Symposium (ed. by G. KAUFMANN)
p. 272. Am. Chem Soc., Washington, 1967.
- (6) COTTON, F. A. y HARRIS, F.E., J. Phys. Chem. 60, 1451, (1956)
- (7) WILLIAMS, R.J.P., J. Phys. Chem., 58, 121, (1954)
- (8) ANDEREGG, G., Proc. 8th. Intern. Conf. Coord. Chem (ed. by V.
GUTMANN). pp 34, Springer, Vienna, 1964.
- (9) SCHWARZENBACH, G., Experientia. Suppl. V. 1956. 162
- (10) KORBL, J. y PRIBIL, R., Chem. Listy., 51, 302, (1957)
- (11) KORBL, J. y PRIBIL, R., Collection. Czechoslov. Chem. Commun.,
22, 1122 (1957)
- (12) VAN VITERT, L.G., HAAS, C.G., FERNELIUS, W.C., y DOUGLAS, B.E.,
J. Am. Chem. Soc., 75, 455, (1953)
- (13) IRVING, H. y ROSSOTTI, H.S., Acta Chem. Scand., 10, 72, (1956)
- (14) OECD TEST GUIDE "UV-VIS". Absorption Spectra.
- (15) MILAZZO, G., PALUMBO-DORETTI, M. y VIOLANTE, N., Anal. Chem. 49
1977, 711.
- (16) HANSON, G.A., Bull. Soc. Chim. Belg. 65, 1024, (1956).
- (17) WILSON, D., EDS., y COX., Cancer. Research, 1, 595, (1941)
- (18) BERGMANN, E. y ORCHIN, M., J. Amer. Chem. Soc., 71, 111, (1949)
- (19) KOELSCH, C. F. y FLESCHE, R.N., J. Org. Chem., 20, 1270, (1955)
- (20) FRANCE, HEILBRON y HEY., J. Chem. Soc., 1288 (1939)
- (21) WEISBURGER, K., y WEISBURGER, H., J. Org. Chem., 19, 964,
(1954)

- (22) WEISBURGER, K., y WEISBURGER, H., J. Org. Chem., 26, 2236, (1960)
- (23) MOSBY, W.L., y BERRY, W.L., Tetrahedron, 5, 93, (1959)
- (24) BRADLEY, W. y WILLIAMS, F.P., J. Chem. Soc., 1025, (1959)
- (25) WEISBURGER, K., y WEISBURGER, H., J. Org. Chem., 23, 1193, (1958)
- (26) BIGGERSTAFF, W. R., MENDITTO, A.P. y YOKOYAMA, I., J. Org. Chem., 19, 934, (1954)
- (27) GUTMANN, H.R., y NAGASAWA, H.T., J. Biol. Chem., 235, 12, 3466, (1960).
- (28) HORNER, L., TEICHMANN, K.H., WEBER, K.H., y GEYER, E., Chemische. Berichte, 98, 1233, (1965).
- (29) WIRTH, H.O., GONNER, K.H., STUCK, R., y KERN, W., Macro. Chem. 63, 30 (1963).
- (30) HORNER, L., y BASTON, D.W., Liebigs. Ann. Chem., 34, 1973, 910
- (31) HORNER, L., y WEBER, K.H., Chem. Ber., 96, 1568, (1963).
- (32) FIESER, L.F., y SELIGMAN, A.M., J. Am. Chem. Soc. 57, 2174, (1935)
- (33) COOK, J.W., y DICKSON, G.T., J. Chem. Soc. 1950, 139.
- (34) BUNTON, C.A., KENNER, G.W., ROBINSON, M.J., y WEBSTER, B.R., Tetrahedron, 19, 1001, (1963).
- (35) WIRTH, H. O., KONIGSTEIN, O. y KERN, W., Liebigs. Ann. Chem. 634, 84, (1960).
- (36) JANNASCH, P., y HINTERSKIRCH, W., Ber. Dent. Chem., 31, 1710 (1898)
- (37) GUTSCHE, C. D., La química de los compuestos carbonílicos. Ed. Alhambra., 1976. Madrid, pag 113 y sig.

- (38) STRAUSS., Ann., 374, 139, (1910).
- (39) ROHRMANN, E., JONES, R.G., y SHOULF, H. A., J. Am. Chem. Soc 66, 1856, (1944).
- (40) TOGNAZZI., Gazz. Chim. Ital., 54. 700, (1924)
- (41) KNOEVENAGEL., y SPEYER., Ber., 35, pg 397, (1902)
- (42) DIECKMANN y VON FISCHER., Ber., 44, pg 969, (1911)
- (43) PETROW., Ber., 63, pg 898, (1930)
- (44) HANSON., Bull. Soc. Chim. Belg., 64, 728, (1955)
- (45) HANSON., Ibid., 65, 1024, (1956)
- (46) KROLLPFEIFER, S., Ber., 56, pg 620, (1923)
- (47) PIRGHAYE-DAVID, A., y HANSON, G. A., Bull. Soc. Chim. Belg. 68, 184, (1959).
- (48) PARKER, A.J., Quart. Rev. London, 16, 163, 1962
- (49) PRICE, E., 1966. The Chemistry of Non-aqueous solvent., J.J. LAGOWSKY, ed. New York. Academic Press. Capitulo 2.
- (50) PARKER, A.J., Chem Rev. 1969, 69, 1.
- (51) La química de los disolventes no acuosos. TREMILLON, B. Ed. Bellaterra. 1973.
- (52) BJERRUM., n°1926. Kgl. Danske. Vidensk. Selsk (Math, fys. Medd) 7, n°9.
- (53) BORN., M., Z. Physik, 1, 45, 1920.
- (54) SAX., N.I. Dangerous properties of industrial materials. New York. Van Nostrand Reinhold Co. 1975. pag 678.
- (55) MARSDEN, C. Solvent guide. London. Cleaver Hume. Press. Ltd 1963, pp 216.
- (56) WOLFGANG, L., Chemiker. Ztg., 8, 84, (1960)
- (57) Societé Nacional des petroles D' Aquitaine. Produits chimiques Industriel. Paris (France).

- (58) MARK SALOMON., y STEVENSON, K., J. Phys. Chem. 77, 25, (1973)
- (59) MATTHIAS, S., Ber. Bunsen. Gesells. Phys. Chem. 1970, 74(5).
- (60) J. Indian. Chem. Soc. 54, 1977, 1063.
- (61) CASTELL. J.F., SEARS, P.G. J. Chem. Eng. Dta. 1974, 19; 196.
- (62) TRIMBORN, W. Chemiker. Zeitung, 78(20), 1954.
- (63) TRAYNELIS, V. y HERGENROTHER. W., J. Org. Chem. 29, 221, (1964)
- (64) GLYNN, E. Analyst., 72, 248, (1947).
- (65) BARNARD, D. y HARGRAVES, K., Anal. Chim. Acta. 5, 476, (1951).
- (66) DOUGLAS, T., J. Am. Chem.Soc., 68, 1072 (1946).
- (67) GOHEEN, O., y BENNET, C., J. Org. Chem., 26, 133, (1961).
- (68) MAKAROV, y col. Nauch. Tr. Misk. Tekhnol. Inst. Legk. URSS. 1970, 36, 94.
- (69) MAYER, U., KOTOCOVA, A., y GUTMANN, V. J., Electroanal. Chem. Interfacial, 1979, 100, 875.
- (70) SCHLAFFER, H., y SCHAFFERNICHT, W., Angew. Chem. 72, 618 (1960)
- (71) JACOB, S., ROSENBAUM, E y WOOD. D., Basic. Concepts of DMSO. M. Dekker Inc New York (1971).
- (72) LINDBERG, J., KENTTAMAA, J., y NISSEM, A., Soumen. Kemistilenti, 34B, 98 (1961).
- (73) FIGUEROA, R., ROIG, E., y SZNANT, H., Spectrochim. Acta. 22, 587, (1966)
- (74) BREANT, M., BUISSON, C., PORTEIX, M., JOE, J.L., y BREANT, J.P. Electroanalytical Chem. and interf. Elect. 24, (1970)
- (75) Mc CALLUM, y PETHYBRIDGE, A. D., Electrochem. Acta., 20, 815, (1975)
- (76) COURTOT-COUPPEZ, J., Y MADEC, C., Bull. Soc. Chim. Fr. 12, 4621 1971.

- (77) JEAN-JUILLARD., J. of Chim. Phys. et Phys. Chim., Biol.
1970, 67(4). 691.
- (78) LOUBINOX, B., y JULLIARD, J., C.R. Acad. Sci. Serie C, 264
1680, (1967)
- (79) MALLET, A., y JUILLARD. J., C.R. Acad. Sci. Serie C. 264, 2098
(1967).
- (80) TEZE, M. y SCHAAL, D., Bull. Soc. Chim. Fr. 1962, 1372.
- (81) RITCHIE, R., y MEGERLE, G., J. Amer. Chem. Soc. 89, 1447,
(1967).
- (82) PETROV, A., y UMANSKII, I., Zh. Fiz. Khim. 41, 1374 (1967)
- (83) COURTOT-COUPPEZ., y LE DEMEZET., Bull. Soc. Chim. Fr., 1033,
(1969)
- (84) KOLTHOFF, I.M., CHANTOONI, M.K.Jr., y BHOWMIK, S., J. Am. Chem.
Soc., 1968, 90, 23.
- (85) MATHEWS, W.S., J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 7006.
- (86) MOFFIT, W.E., Proc. R. Soc. (london) Serie A. 200, 409 (1950).
- (87) PIKOCCH, H. y MOFFIT, W. E., Trans. Faraday. Soc., 47, 7 (1951)
- (88) CRAIG, D.P., y MACOLL, A., J. Chem. Soc. 332, (1954).
- (89) CRAIG. D.P., y MAGNUSSON, E.A., J. Chem. Soc. 4895, (1956).
- (90) BARANOUSKII, V.I., KUKUSHKIN, Yu. N., y PANIN, A.I., Russ. J.
Inorg. Chem. 18, 844, (1973).
- (91) JAFFE EILEN, K., y ZIPP. ARDEN. J. Inor. Nucl. Chem. 1978,
40(5), 839.
- (92) CHATTOPADHAY, P.K., y BYRON K., Can. J. Chem. 55, 3449 (1977).
- (93) VOLKOVA, N.I., y BEREZIN, B.D., Zh. Neorg. Khim. 1977, 22(12)
3280.
- (94) ABRAHAM, M.H., y LISZI JANOS., J. Chem. Soc. Faraday Trans.,
1. 1978, 74, (12)

- (95) PARKER, A.J., COX, B.G., y WATTS, D. W., Austral. J. Chem, 1974, 27, 477.
- (96) MASSAUX, J., y DUYCKAERTS, G., J. Electroanal. Chem. 84(1977) 399.
- (97) DRAKENBERG, T., BJORK, N., y OLOF, P., J. Phys. Chem. 1978, 82 (22).
- (98) WALLACE, T., HOFFMAN, J., y SCHRIESHEIM, A., J. Am. Chem. Soc. 85, 2739 (1963).
- (99) PARKER, A.J., J. Amer. Chem. Soc., 89, 3703, 1967.
- (100) THOMAS, R., SCHOEMAKER, C., y ERIKS, K., Acta. Cryst. 21, 12 (1966).
- (101) AMES, D.P., y SEARS, P.G., J. Phys. Chem. 1955, 59, 16.
- (102) RUDOMETKINA, T.F., JUANOV, V.M., y BUSEV, A.I., Zh. Anal. Khim 1977, 32(9) 1674.
- (103) KUZNETSOV, V.V., y SAMORVKOVA, O.L., Zh. Anal. Khim. 1980, 35 (6). 1086.
- (104) STEN AHRLAND., Pure and Applied Chem. 51, 2019. 1979.
- (105) FARRINGTON, D.J., JONES, J.G., y TWISY, M.V., Inorg. Chim. Acta 1977, 25(2).
- (106) COETZEE, J.F., y KARAKATSANIS, C.G., Anal. Chem., 1980, 52(1) 59.
- (107) BECK MIHALY., RABAI, G., y BARZSA, G., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1979, 102(3).
- (108) VENEZKY, D.L., Anal. Chem. 43, 7, 1971.
- (109) FOK, J.S., ROBSON, J.W., y YOUNGKEN, F.C., Anal. Chem. 43, 38 (1971).
- (110) RASTOGI, P.P., y TEWARI, P.C., J. Indian. Chem. Soc. 34, 1977. 1063.

- (111) ALLEN, J., y GEDDES, E.T., J. Pharm. Pharmacol., 9(1957)990.
- (112) LIEBER, E., RAO, C.N.R., y CHAO, T.S., Anal. Chem., 29,(1957) 932.
- (113) MUELLER, H., HYTREK, G., y LEINE, G., Izob. Prom. Obrazt. To var Znaki. 1978, 55(7).99.
- (114) MOSKALYK, R.E., CHATTEN, L.G., y PERNAROWKI, M., J. Pharm. - Sci. 50(1961)179.
- (115) JUILLARD, J., J. of Chim. Phys. et Phys Chim. Biol., 1970,67 (4)691.
- (116) KAJITA,T., Jpn. Tokkyo koho. 7901(684), 275, 1975.
- (117) Bull. Soc. Chim Fr. 1968, 11, 4713.
- (118) KENTTAMAA, J., y LINDBERG, J.J., Suomen. Kemistil, 1960, 33B, 104.
- (119) LOPEZ, L. G., Appl. Oct. 15, 1965.
- (120) BORDWELL y col., J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 7006.
- (121) BARBETTA, A., y EDGELL, W. Applied. Spectroscopy, 3, 1, 1978.
- (122) KOVARIK, J., Kozarstvi, 1978, 28(11). 309.
- (123) WEIL, E., Elements de toxicologie Industrielle. Masson et C^{ie} Paris. 1974.
- (124) TREMILLON, B., Bull. Soc. Chim. Fr. 3421, 1965.
- (125) VOGEL, A.I., "Practical organic chemistry". Longmans Green - and Co. Thirded. London 1964.
- (126) KOSTANECKI, R. Ber. 29, 2246 (1896).
- (127) SORGE., Ber, 35, 1070 (1902).
- (128) BUDZIKIEWICZ, H., DJERASSI, C., y WILLIAMS, D.H. Interpretation of Mass Spectra of Organic Compound. Holden Day. San - Francisco, 1964.

- (129) MacLAFFERTY, F.W., "Mass Spectrometry" Determination of Organic Structures by Physical Methods, pag 93-175. Academic Press, - New York 1962.
- (130) MacLAFFERTY, F.W., "Mass Spectrometry of organics ions" Academic Press. New York 1963. pp 108.
- (131) HEIZ, R., Dans. Tidsskr. Farm., 26(1952)69.
- (132) BEYNON? J.H., LESTER, G.R., y WILLIAMS, A. E., J. Phys. Chem. 63 1861 (1956).
- (133) BEYNON, J.H. y WILLIAMS, A.E., Appl. Spectroscopy., 14, 156, - (1956).
- (134) KOLTHOFF, I.M., CHANTOONI, M.K. y SMAGOWKI, H., Anal. Chem - 42, 13 (1970).
- (135) HOGER, H., HENSEN, W., y KRAUSE., Z. Naturforschg, 20b, 617 624 (1965).
- (136) BERNEY, C.V. y WEBER, J.H., Inorg. Chem., 7, 283(1968).
- (137) JAMES, B.R., MORRIS, R.H y K.J., REIMER. Can. J. Chem. 55 - 2357, 1977.
- (138) JAMES, B.R., y MORRIS, R.H., Spectrochimica Acta. 34 A, 1978 577.
- (139) ALLRED, A.L., J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 215 (1961)
- (140) IRVING.H., y WILLIAMS, R.J., J. Chem. Soc., 1953, 3192.
- (141) SKOPENKO, V.V. y BOLELYI, V.F., Ukr. Khim. Zh. 1979, 45(9).
- (142) CHAPMAN, D., Nature, 174, 887 (1954)
- (143) JOB, P., Ann. Chim., 9, 113, (1928).
- (144) VOSBURRGH, W.C., y COOPER, G, J. Am. Chem. Soc. 63, 437, (1941).
- (145) YOE, J. y JONES, A.L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed 16, 111, (1944)
- (146) YOE, J., y MacDONALD, C.W., Anal. Chim. Acta., 30, 40, (1964).
- (147) ASMUS, E., Z. Anal. Chem. , 178, 104, (1960)

- (148) SANDELL, E.B., Colorimetric Determination of traces Metals,
New York, (1959) pg 80.
- (149) Anal. Chem., 48, 14, 1976.
- (150) RINGBOM, A., Zh. Anal. Chem., 115, 332 (1932).

386

9.- COLECCION DE
ESPECTROS.

Espectro nº1 : I.R. de la 4'-metil-chalcona.

Espectro nº2 : RMN. " " " " "

Espectro nº3 : I.R. del 2-etoxi-carbonil-3-fenil-5-(4-metilfenil)-
-ciclohexen-4-ona.

Espectro nº4 : RMN. " " " " " " " "

Espectro nº5 : I.R. del ester etílico del ácido 4-(4-metilfenil)-6
-fenil-2-hidroxi-benzoico.

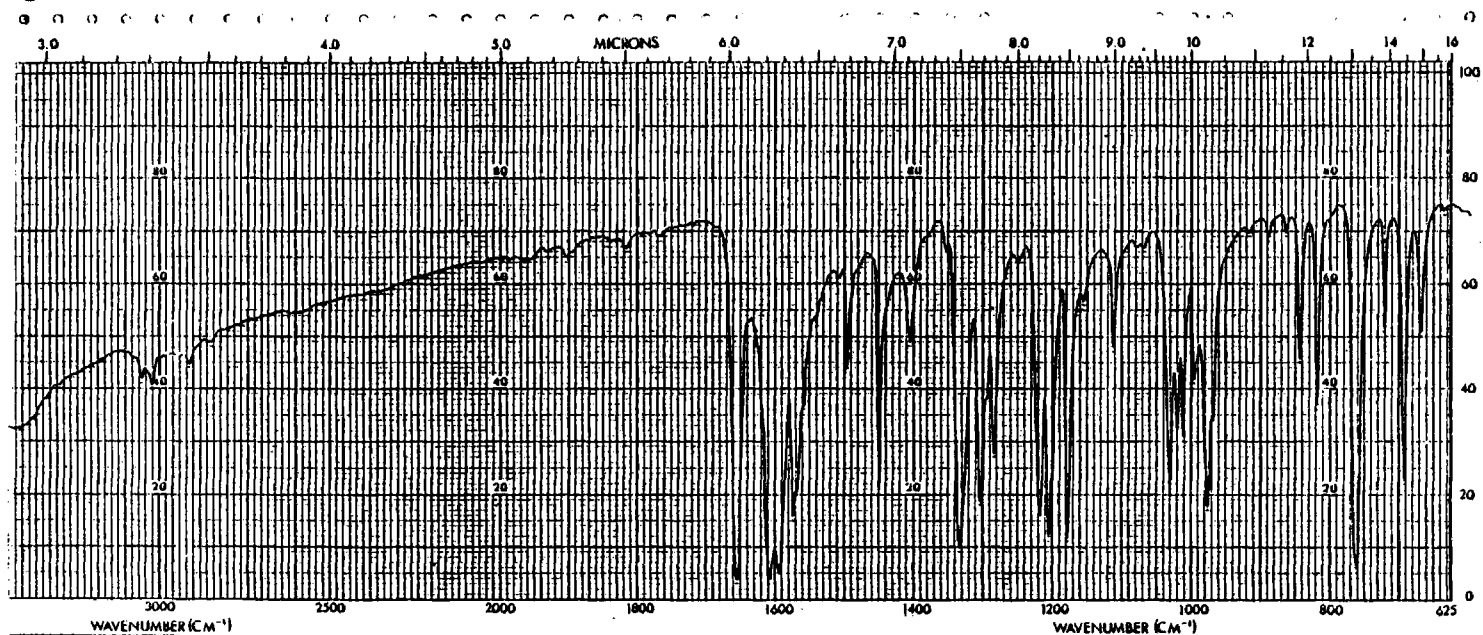
Espectro nº6 : RMN. del " " " " " " " "

Espectro nº7 : I.R. del ácido 2-hidroxi-4-(4-metilfenil)-6-fenilben
zoico.

Espectro nº8 : I.R. de la 1-hidroxi-3-p-tolil-9-fluorenona.

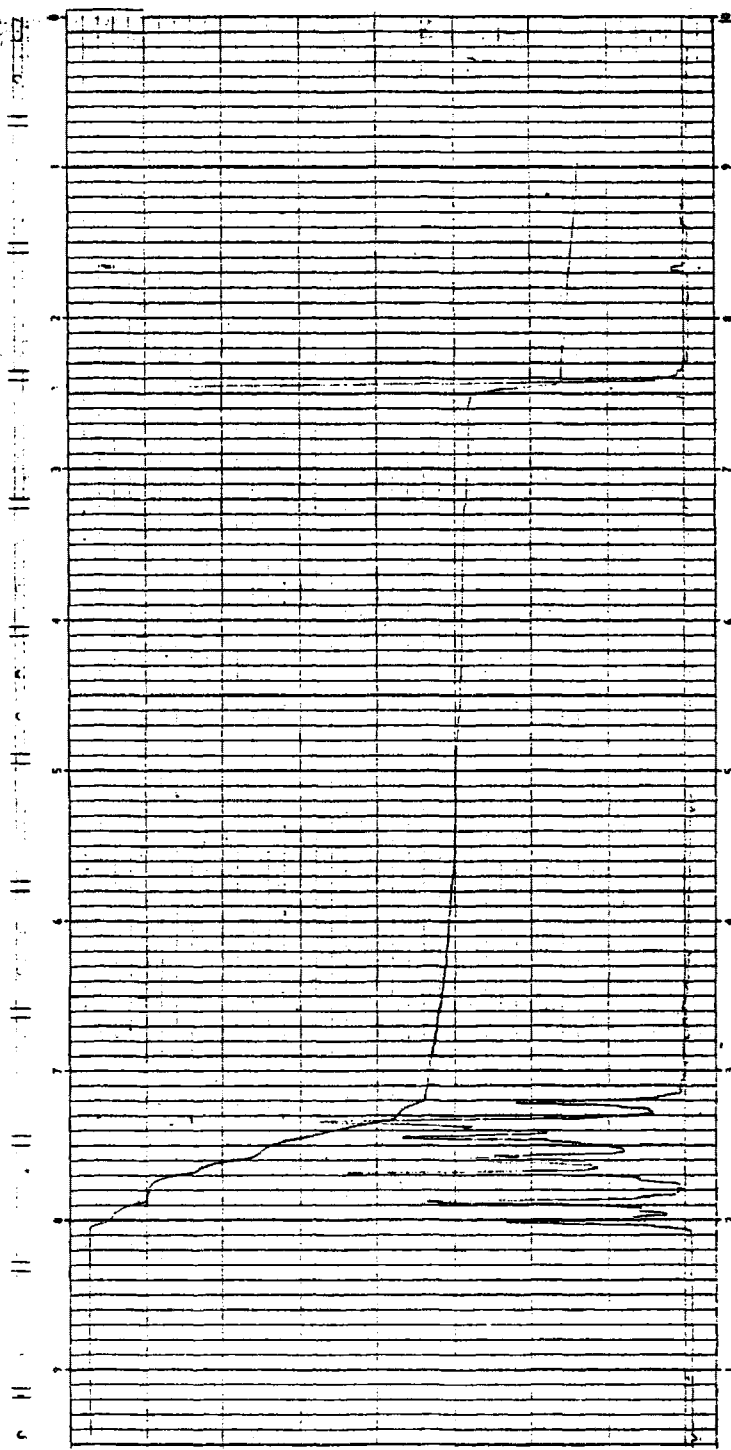
Espectro nº9 : RMN. " " " " " " " "

Espectro nº1



SOLVENT _____ CONCENTRATION _____ CELL PATH _____ REFERENCE _____		REMARKS _____ CONTROL GRÁFICOS IBERICOS, S.A. - MADRID	SCAN SPEED _____ SLIT _____ CHART NO. 472-6000	OPERATOR _____ DATE _____ REF. No. _____
--	--	---	--	--

389



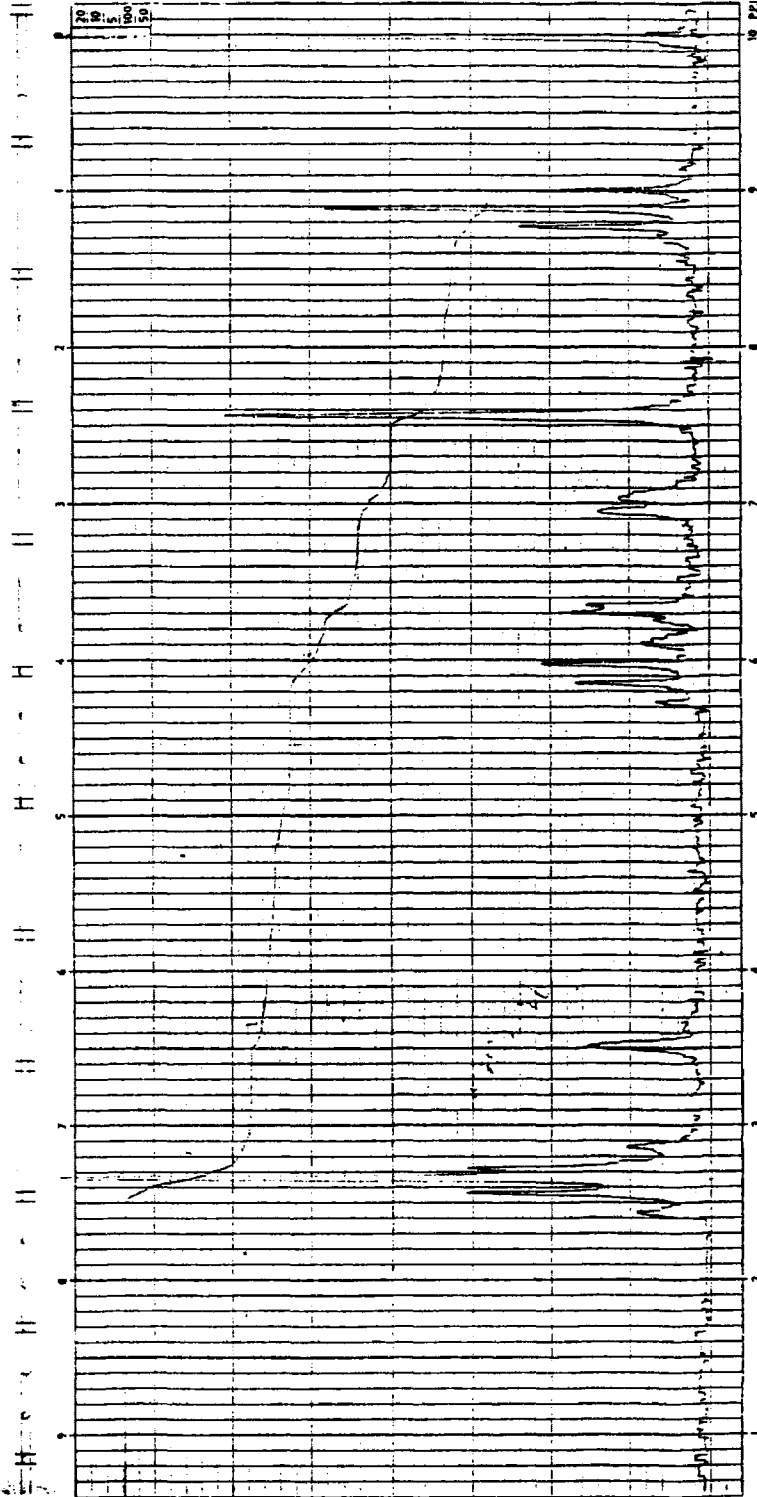
PART Nº 447-075

Espectro nº 2

1-8

Espectro n°4

P.1

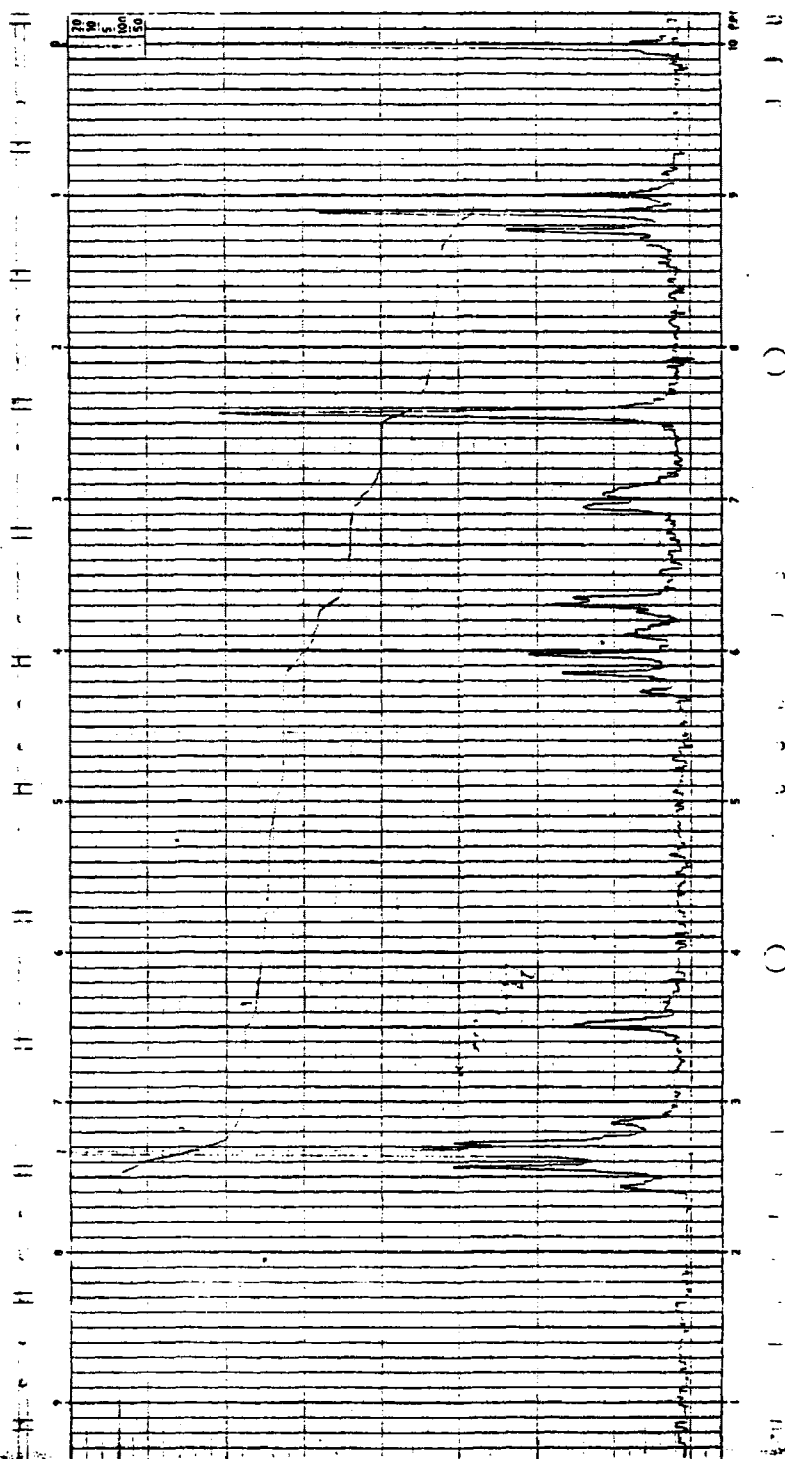


PART Nº 452-1075

Espectro nº 4

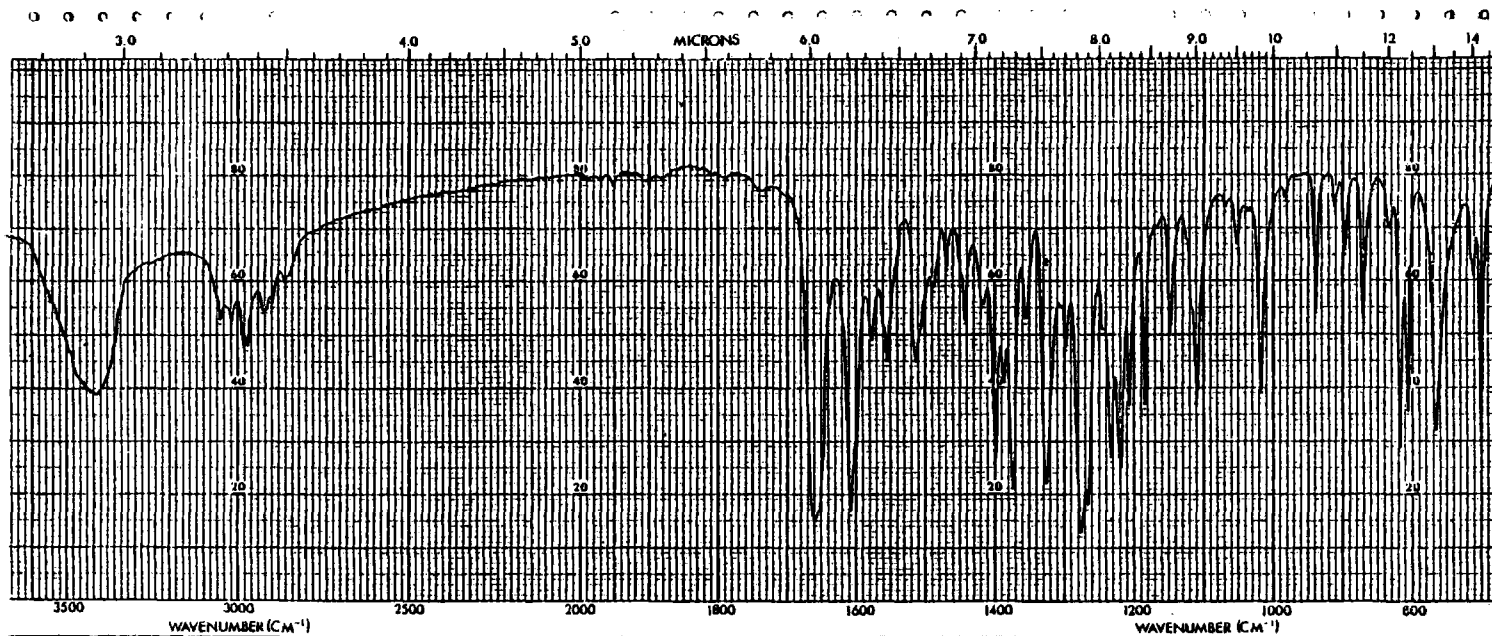
8-1

391



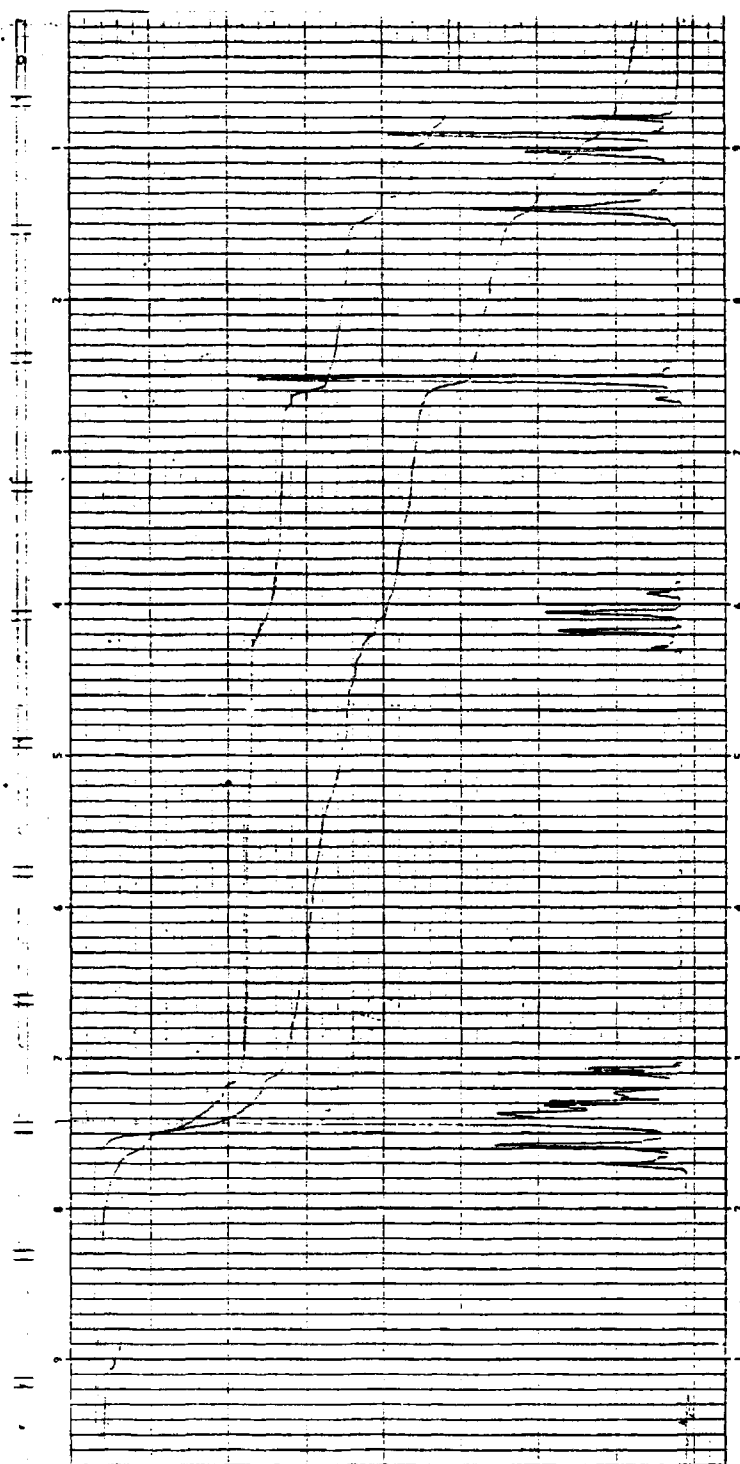
PART Nº 422-1075

Espectro nº5



SOLVENT _____ CONCENTRATION _____ CELL PATH _____ REFERENCE _____		REMARKS _____ CONTRAFES GRAFICOS MEXICOS, S.A. - MADRID	SCAN SPEED _____ SLIT _____ CHART NO. 473-508B	OPERATOR _____ DATE _____ REF No. _____
--	--	--	--	---

343

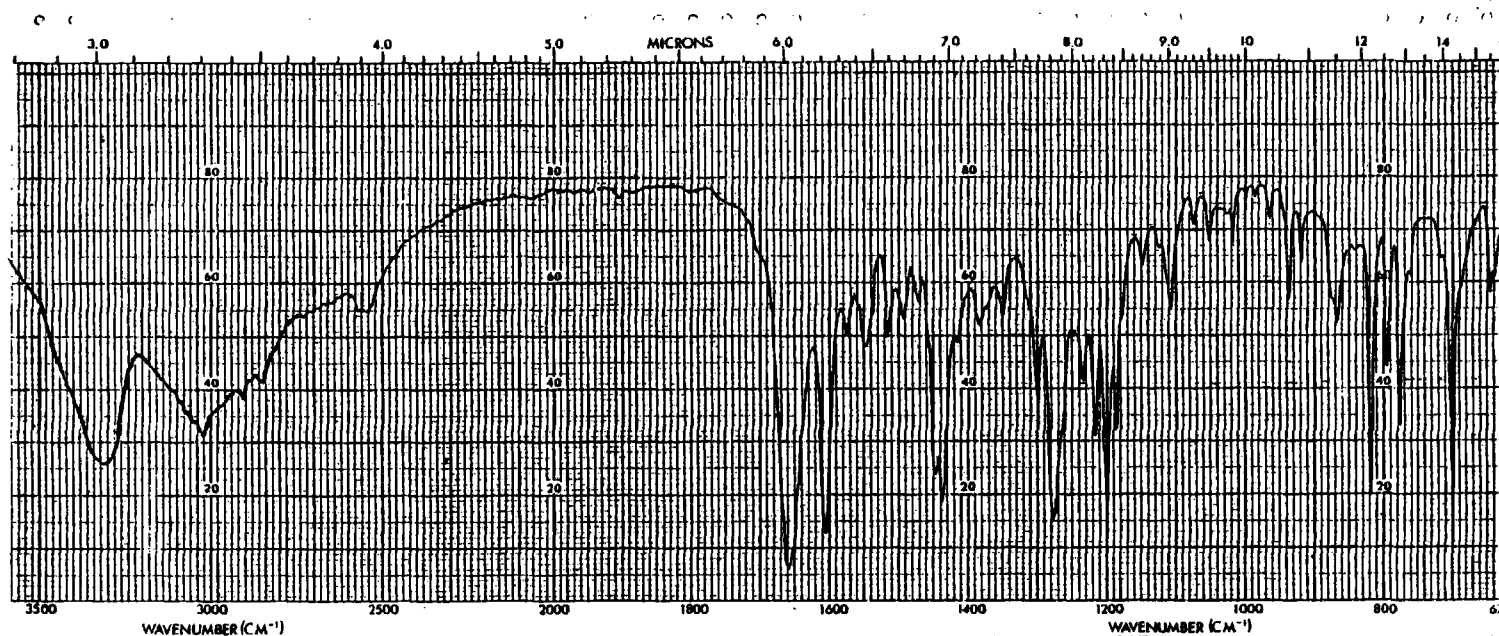


1-ELMER

PART Nº 442-1075

Espectro nº 6

1-4

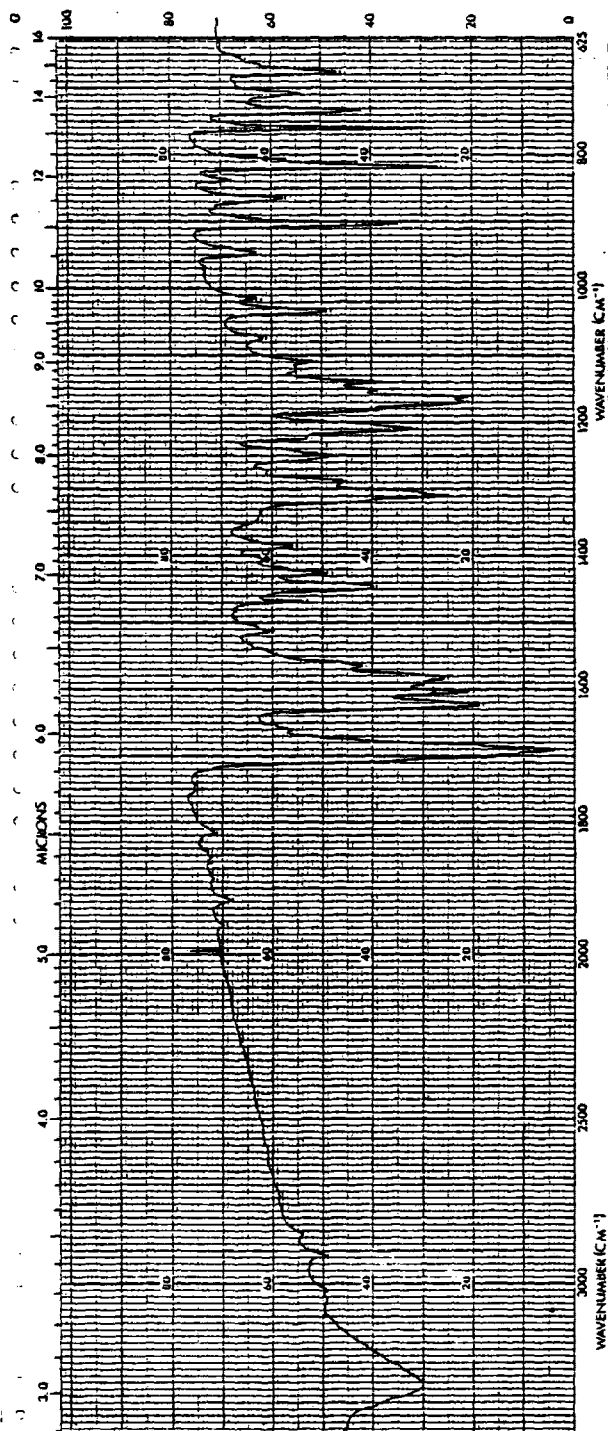


SOLVENT _____ CONCENTRATION _____ CELL PATH _____ REFERENCE _____		REMARKS _____ CONTROLES GRAFICOS IBERICOS, S.A. - MADRID	SCAN SPEED _____ SLIT _____ CHART NO. 472-8089	OPERATOR _____ DATE _____ REF. No. _____
--	--	---	--	--

Espectro n°7

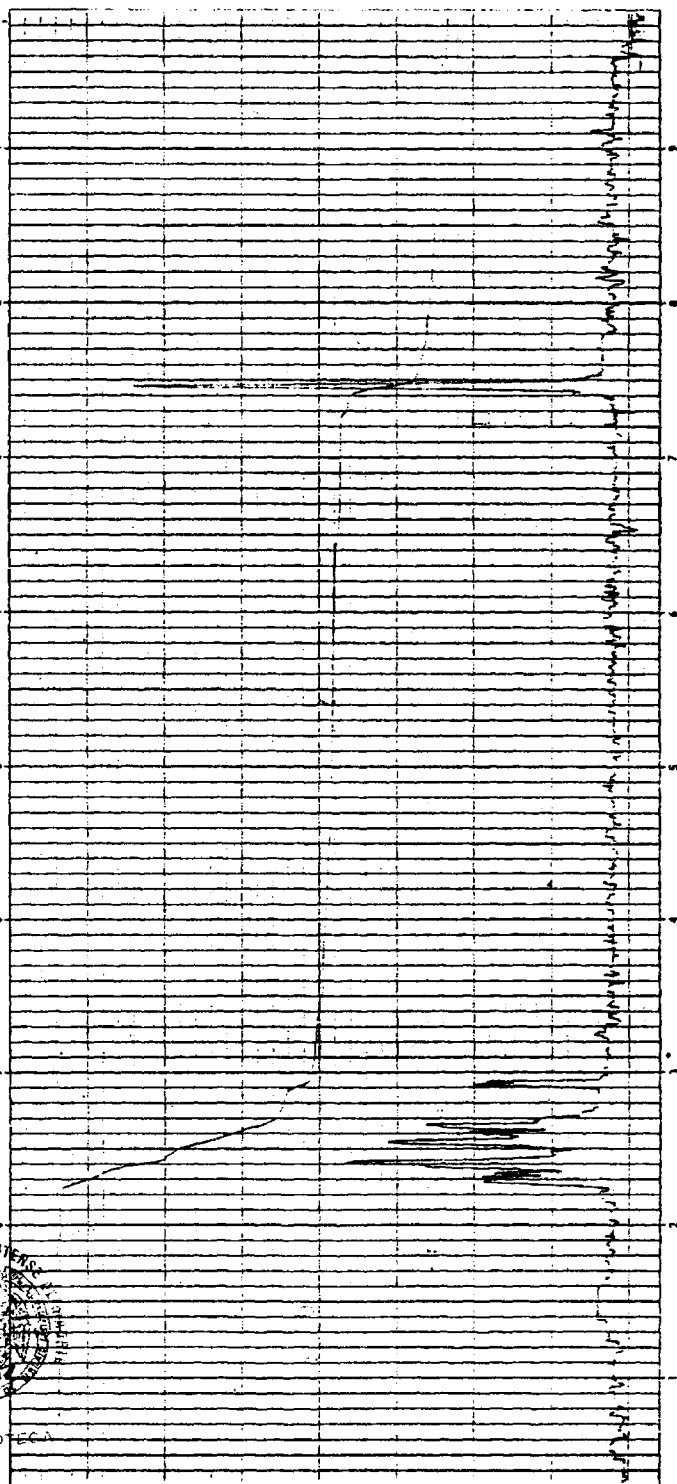
Espectro n°8

395



SOLENT CONCENTRATION CELL PATH REFERENCE		REMARKS IN CONTINUED GRAPHIC: INELOS, 3A - MARBUD		SCAN SPEED SRT		OPERATION DATE REF. No.	
---	--	--	--	-------------------	--	-------------------------------	--

396



ELMER PART Nº 462 1075

Espectro nº 9



BIBLIOTECA